



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 199 18 856 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
H 01 M 2/14

⑯ Unionspriorität:  
10-116838 27. 04. 98 JP  
⑯ Anmelder:  
Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, JP  
⑯ Vertreter:  
Vossius & Partner, 81675 München

⑯ Erfinder:  
Shinohara, Yasuo, Niihari, Ibaraki, JP; Tsujimoto,  
Yoshifumi, Tsuchiura, Ibaraki, JP; Nakano,  
Tsuyoshi, Tsukuba, Ibaraki, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt  
⑯ Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt, umfassend ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer und ein Keramikpulver.

DE 199 18 856 A 1

DE 199 18 856 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt, umfassend ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer und ein Keramikpulver, sowie eine Lithium-Sekundärbatterie.

Eine Lithium-Primärbatterie oder eine Lithium-Sekundärbatterie, die einen nichtwäbrigen Elektrolyt verwenden, werden aufgrund ihrer Eigenschaften, daß hohe Kapazitäten und hohe Energiedichten erhalten werden, sehr geschätzt. Als Hauptstruktur dieser Batterien ist zwischen der positiven Elektrode (Anode) und der negativen Elektrode (Kathode) ein Trennelement, bestehend aus einer elektrisch isolierenden, porösen Folie, eingeschoben, eine Elektrolytlösung, die ein gelöstes Lithiumsalz enthält, durchtränkt die Poren der Folie, und die Anode und Kathode sowie das Trennelement werden laminiert oder in Form einer Rolle aufgewickelt. Bei einer Lithium-Sekundärbatterie ist es erforderlich, daß für verschiedene Sicherheitsmaßnahmen vor Problemen gesorgt wird, die sich aufgrund ihrer hohen Kapazität und hohen Energiedichte ergeben, beispielsweise eine starke Zunahme der Batterietemperatur aufgrund von Kurzschlüssen im Inneren und außerhalb der Batterie. Zum Lösen solcher Probleme wurden verschiedene Vorschläge für das Trennelement gemacht.

Sicherheitsmaßnahmen, zu welchen ein Trennelement beitragen kann, schließen insbesondere die Unterbrechungseigenschaft und die Kurzschlußeigenschaft ein. Hierbei bedeutet der Ausdruck Unterbrechungseigenschaft (auch als Sicherung bezeichnet), daß, wenn die Batterietemperatur durch Störungen, wie Überladung, äußere oder innere Kurzschlüsse, zunimmt, ein Teil des Trennelements schmilzt, wodurch die Poren verstopft werden, und der Stromfluß unterbrochen wird; die Temperatur, die diesem Phänomen entspricht, wird Unterbrechungstemperatur genannt. Der Ausdruck Kurzschlußeigenschaft bedeutet, daß, wenn die Temperatur ausgehend von der Unterbrechungstemperatur weiter zunimmt, das Trennelement schmilzt, und ein großes Loch entsteht, wodurch wiederum ein Kurzschluß verursacht wird; die Temperatur, die diesem Phänomen entspricht, wird Kurzschlußtemperatur genannt. Ein Absenken der Unterbrechungstemperatur und ein Anheben der Kurzschlußtemperatur sind für ein Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt erforderlich.

Herkömmlicherweise wird als Trennelement einer Lithium-Sekundärbatterie eine dünne poröse Folie verwendet, und beispielsweise wird Celgard (eingetragenes Warenzeichen), hergestellt von Hoechst Co., bevorzugt als Trennelement einer Lithium-Sekundärbatterie eingesetzt. Ein Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt mit ausgeweichneter Hitzebeständigkeit und höherer Kurzschlußtemperatur ist jedoch wünschenswert.

Ein vollständig aromatisches Polymer auf Polyamid-Basis mit ausgezeichneter Hitzebeständigkeit wurde als Rohmaterial eines derartigen Trennelements für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt untersucht. Beispielsweise beschreibt JP-B-59-36 939 ein Verfahren zur Herstellung einer porösen Folie, die aus einem aromatischen Polymer besteht, das ein aromatisches Polyamid oder ein aromatisches Polyimid ist. JP-B-59-14 494 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer porösen Folie, die aus einem aromatischen Polyamid besteht, und deren Verwendung als Batterietrennelement. Weiterhin beschreibt JP-A-5-335 005 die Verwendung von Normex- (eingetragenes Warenzeichen) Papier (meta-Aramidpapier), hergestellt von Du Pont Co., als Trennelement einer Lithium-Sekundärbatterie. In ähnlicher Weise schlagen JP-A-7-78 608 und 7-37 571 die Verwendung eines Vlieses oder eines papierartigen Blatts aus meta-Aramid als Batterietrennelement vor. Ferner beschreiben JP-A-62-37 871 und 2-46 649 die Verwendung von Polyimid als Trennelement für Batterien mit nichtwäbriger Elektrolytlösung. In diesen Veröffentlichungen wird ein Material offenbart, das ausgezeichnete Ionendurchlässigkeit und Batterieeigenschaften bei gleicher Hitzebeständigkeit zeigt.

Hinsichtlich der Unterbrechungs- und Kurzschlußeigenschaften kann, um die Sicherheit einer Batterie zu gewährleisten, wenn im Inneren oder außerhalb der Batterie ein Kurzschluß eintritt, andererseits laut JP-A-3-291 848 und JP-B-4-1 692 das Batterietrennelement eine Unterbrechungsfunktion besitzen, die den Stromfluß unterbricht, indem ein Verstopfungsmaßmaterial bereitgestellt wird, das auf einer porösen Folie aus thermoplastischem Harz durch Hitze geschmolzen werden kann, und indem die Oberfläche einer mikroporösen Folie durch Hitzeschmelzen dieses Verstopfungsmaßmaterials bedeckt wird. Ferner kann laut JP-A-60-52 und 60-136 161 ein Batterietrennelement eine Unterbrechungsfunktion besitzen, indem ein Harzpulver auf Polyethylen-Basis auf einem Polypropylenvlies haftet, und indem das Harz durch Hitze schmilzt, wodurch die Poren des Vlieses verstopft werden. Jedoch werden in diesen Druckschriften thermoplastische Harze verwendet; daher ist die Hitzebeständigkeit nicht ausreichend, die Kurzschlußtemperatur niedrig, und die Verwendung aus Sicherheitsgründen eingeschränkt.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt mit ausgezeichneter Ionendurchlässigkeit und ausgezeichneten Batterieeigenschaften bereitzustellen, wobei die Vorteile eines hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers beibehalten werden, so daß die Hitzebeständigkeit und die Kurzschlußtemperatur hoch sind.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt bereitzustellen, das darin sicher ist, daß beim Überhitzen Unterbrechung eintritt, es eine so hohe Kurzschlußtemperatur hat, daß es beim Erhitzen nicht schmilzt, und ferner ausgezeichnete Sicherheit besitzt. Ferner ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Lithium-Sekundärbatterie bereitzustellen, die durch die Verwendung eines derartigen Trennelements eine hohe Kurzschlußtemperatur und ausgezeichnete Sicherheit besitzt.

Diese Aufgaben wurden auf der Grundlage des Befunds gelöst, daß ein Trennelement, das in einem hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymer ein Keramikpulver enthält, hochgradig hitzebeständig ist und eine hohe Kurzschlußtemperatur besitzt und ferner eine ausgezeichnete Ionendurchlässigkeit aufweist.

Die vorliegende Erfindung betrifft nämlich (1) ein Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt, umfassend ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer und ein Keramikpulver.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung (2) ein Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt, umfassend ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer, ein Keramikpulver und ein Substrat aus einem Gewebe, einem Vlies, Papier oder einer porösen Folie.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung (3) ein Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt gemäß (1) oder (2), wobei das Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt ein thermoplastisches Polymer, das bei ei-

ner Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, in einer Menge von 10 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das gesamte Trennelement, enthält, und das thermoplastische Polymer schmilzt, wenn die Temperatur ansteigt, und die Poren des Trennelements verstopft.

Darüberhinaus betrifft die vorliegende Erfindung (4) ein Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt, umfassend eine beschichtete Folie, die durch ein Verfahren erhalten wird, das die folgenden Schritte umfaßt:

- (a) Herstellen einer Aufschlämmung, die ein thermoplastisches Harz enthalten kann, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, durch Dispergieren eines Keramikpulvers in einer Lösung eines polaren organischen Lösungsmittels, die ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer enthält, in einer Menge von 1 bis 1500 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers,
- (b) Herstellen einer beschichteten Folie durch Auftragen der Aufschlämmung,
- (c) Abscheiden des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers auf der beschichteten Folie,
- (d) Entfernen des polaren organischen Lösungsmittels von der beschichteten Folie, und
- (e) Trocknen der beschichteten Folie.

5

10

15

Darüberhinaus betrifft die vorliegende Erfindung (5) ein Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt, umfassend eine beschichtete Folie, die durch ein Verfahren erhalten wird, das die folgenden Schritte umfaßt

- (a) Herstellen einer Aufschlämmung, die ein thermoplastisches Harz enthalten kann, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, durch Dispergieren eines Keramikpulvers in einer Lösung eines polaren organischen Lösungsmittels, die ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer enthält, in einer Menge von 1 bis 1500 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers,
- (b) Herstellen einer beschichteten Folie durch Auftragen der Aufschlämmung auf ein Substrat aus einem Gewebe, einem Vlies, Papier oder einer porösen Folie,
- (c) Abscheiden des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers auf der beschichteten Folie,
- (d) Entfernen des polaren organischen Lösungsmittels von der beschichteten Folie, und
- (e) Trocknen der beschichteten Folie.

20

25

30

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung (6) eine Lithium-Sekundärbatterie, umfassend ein Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt nach einem der vorstehenden Punkte (1) bis (5).

Das erfindungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt umfaßt ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer und ein Keramikpulver.

Das erfindungsgemäße hitzebeständige stickstoffhaltige aromatische Polymer ist ein Polymer, das im Grundgerüst ein Stickstoffatom und einen aromatischen Ring enthält, und Beispiele hierfür schließen ein aromatisches Polyamid (nachstehend manchmal als "Aramid" bezeichnet), ein aromatisches Polyimid (nachstehend manchmal als "Polyimid" bezeichnet) und ein aromatisches Polyamidimid ein.

Beispiele des Aramids schließen ein meta-orientiertes aromatisches Polyamid (nachstehend manchmal als "meta-Aramid" bezeichnet) und ein para-orientiertes aromatisches Polyamid (nachstehend manchmal als "para-Aramid" bezeichnet) ein, und ein para-Aramid wird bevorzugt, weil es zum Poröswerden neigt.

Das para-Amid wird durch Polykondensation eines para-orientierten aromatischen Diamins mit einem para-orientierten aromatischen Dicarbonsäurehalogenid erhalten und besteht im wesentlichen aus sich wiederholenden Einheiten, in denen Amidbindungen in para-Orientierung oder entsprechender Orientierung (zum Beispiel in einer Orientierung, die sich co-axial oder parallel zur reversen Richtung erstreckt, wie 4,4'-Biphenylen, 1,5-Naphthalin und 2,6-Naphthalin) gebunden sind.

Insbesondere werden als Beispiele para-Aramide mit einer Struktur in para-Orientierung oder einer zur para-Orientierung entsprechenden Orientierung erwähnt, wie Poly(p-phenylenterephthalamid), Poly(p-benzamid), Poly(4,4'-benzanilidterephthalamid), Poly(p-phenylen-4,4'-biphenylenedicarbonsäureamid), Poly(p-phenylen-2,6-naphthalindicarbonsäureamid), Poly-(2-chlor-p-phenylenterephthalamid) und p-Phenylenterephthalamid/2,6-Dichlor-p-phenylenterephthalamid-Copolymer.

Das erfindungsgemäße para-Aramid kann in einem polaren organischen Lösungsmittel gelöst werden, wodurch eine Lösung hergestellt wird, die eine geringe Viskosität besitzt und für ausgezeichnete Beschichtungseigenschaften eine Grenzviskosität von vorzugsweise 1,0 bis 2,8 dl/g, stärker bevorzugt 1,7 bis 2,5 dl/g hat. Eine zufriedenstellende Folienfestigkeit kann nicht erreicht werden, wenn die Grenzviskosität weniger als 1,0 dl/g beträgt. Wenn die Grenzviskosität über 2,8 dl/g liegt, kann keine stabile para-Amid-Lösung leicht erhalten werden, und es kann schwierig sein, eine Folie zu erzeugen, weil sich das para-Amid abscheidet.

Das hierbei verwendete polare organische Lösungsmittel ist beispielsweise ein polares Lösungsmittel auf Amid-Basis oder ein polares Lösungsmittel auf Harnstoff-Basis; spezifische Beispiele hierfür schließen N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon und Tetramethylharnstoff ein, sind aber nicht auf diese Beispiele eingeschränkt.

Das erfindungsgemäße para-Aramid ist vorzugsweise ein poröses Polymer in Form einer Fibrille. Das fibrillen-artige Polymer liegt mikroskopisch in Form eines nichtgewebten Stoffs und in Form einer porösen Schicht, die Poren enthält, vor, und stellt ein sogenanntes poröses para-Aramidharz dar.

Das in der vorliegenden Erfindung eingesetzte Polyimid ist nicht besonders beschränkt und ist vorzugsweise ein vollständig aromatisches Polyimid, das durch Polykondensation eines aromatischen Disäureanhydrids mit einem Diamin erzeugt wird. Spezifische Beispiele des Disäureanhydrids schließen Pyromellithäuredianhydrid, 3,3'-4,4'-Diphenylsulfon-tetracarbonsäuredianhydrid, 3,3'-4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, 2,2'-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexaflu-

35

40

45

50

55

60

65

5 orpropan und 3,3'-4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid ein, sind aber nicht auf diese Beispiele eingeschränkt. Spezifische Beispiele des Diamins schließen Oxydianilin, p-Phenylen diamin, Benzophenondiamin, 3,3'-Methylendianilin, 3,3'-Diaminobenzophenon, 3,3'-Diaminodiphenylsulfon und 1,5'-Naphthalindiamin ein, sind aber nicht auf diese Beispiele eingeschränkt. In der vorliegenden Erfindung kann, wenn eine poröse Folie direkt aus einer Polyimidlösung hergestellt wird, ein Polyimid, das in einem Lösungsmittel löslich ist, in geeigneter Weise eingesetzt werden. Dieses Polyimid kann beispielsweise ein Polyimid sein, das ein Polykondensat von 3,3'-4,4'-Diphenylsulfontetracarbonsäuredianhydrid mit einem aromatischen Diamin ist.

10 Als das für das Polyimid verwendete polare organische Lösungsmittel können zusätzlich zu denjenigen, welche für das Aramid beispielhaft erwähnt wurden, Dimethylsulfoxid, Kresol und o-Chlorphenol geeignet eingesetzt werden.

15 In der vorliegenden Erfindung wird ein poröses Polyimid bevorzugt. Zum Beispiel kann eine feste Folie durch ein mechanisches Verfahren oder ein Laserverfahren durchbohrt werden, wodurch sie zu einem porösen Material verarbeitet wird. Wenn eine Polyimidfolie durch ein Lösungsgießverfahren angefertigt wird, kann eine poröse Folie hergestellt werden, indem die Formbedingungen für das Polyimid gesteuert werden, wie die Polymerkonzentration beim Auftragen. Ferner kann eine einheitliche und feinporöse Folie unter Verwendung einer Lösung mit einer beliebigen Polymerkonzentration durch Kombinieren von Keramikpulvern hergestellt werden. Ebenso kann die Gasdurchlässigkeit durch die zugegebene Menge eines Keramikpulvers gesteuert werden.

20 Das erfundungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwärmigem Elektrolyt muß ein Keramikpulver enthalten. Das Keramikpulver wird durch ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer eingefangen und festgehalten und in einer Lage gebracht, in der es vollständig oder teilweise im Trennelement für Batterien mit nichtwärmigem Elektrolyt dispergiert ist.

25 Das in der vorliegenden Erfindung eingesetzte Keramikpulver besitzt eine mittlere Teilchengröße der Primärteilchen von vorzugsweise 1,0 µm oder weniger, stärker bevorzugt 0,5 µm oder weniger im Hinblick auf den Einfluß auf die Festigkeit eines Trennelements für Batterien mit nichtwärmigem Elektrolyt und auf die Glätte auf der beschichteten Oberfläche. Die mittlere Teilchengröße der Primärteilchen wird durch Analyse einer Photographie, die mit einem Elektronenmikroskop angefertigt wurde, mit einem Teilchengrößenmessergerät gemessen. Wenn die mittlere Teilchengröße der Primärteilchen eines Keramikpulvers oberhalb von 1,0 µm liegt, wird das Trennelement zerbrechlich, und auch die beschichtete Oberfläche kann zerbrechlich werden. Der Gehalt des Keramikpulvers beträgt vorzugsweise 1 bis 95 Gew.-%, stärker bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trennelements für Batterien mit nichtwärmigem Elektrolyt. Wenn der Gehalt des Keramikpulvers weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trennelements für Batterien mit nichtwärmigem Elektrolyt, beträgt, ist die Wirkung zur Förderung der Ionendurchlässigkeit und der Batterieeigenschaften nicht ausreichend, und wenn er über 95 Gew.-% beträgt kann das Trennelement zerbrechlich und seine Handhabung schwierig werden. Die Form des Keramikpulvers ist nicht besonders eingeschränkt, und es können auch Kugeln oder regellose Formen eingesetzt werden.

30 35 Als Rohmaterial des erfundungsgemäßen Keramikpulvers werden Metalloxide, Metallnitride und Metallcarbide mit elektrisch isolierenden Eigenschaften aufgezählt, und beispielsweise Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid und Zirkoniumoxid werden vorzugsweise eingesetzt.

30 40 Als Substrat der vorliegenden Erfindung werden poröses Gewebe, Vlies, Papier und poröse Folien aus elektrisch isolierender organischer, anorganischer Faser oder Zellstoff aufgezählt. Unter diesen sind wegen der Kosten und der geringen Dicke Vlies, Papier oder poröse Folien bevorzugt.

45 Das Rohmaterial des Substrats kann ein organisches oder anorganisches, synthetisches oder natürliches Material sein, vorausgesetzt daß es elektrisch isolierende Eigenschaften besitzt und Materialien, die organische Faser und/oder anorganische Faser und/oder organischen Faserzellstoff und/oder anorganischen Faserzellstoff enthalten, werden aufgezählt. Als organische Faser werden insbesondere natürliche Fasern, wie eine Faser mit Manilaharf, und thermoplastische Polymerfaser aufgezählt. Als Faser, die ein thermoplastisches Polymer umfaßt, werden Fasern, wie Polyolefine, z. B. Polyethylen und Polypropylen, Reyon, Vinylon, Polyester, Acryl, Polystyrol und Nylon, aufgezählt. Als anorganische Faser werden Glasfaser und Aluminiumoxidfaser aufgezählt.

50 Das erfundungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwärmigem Elektrolyt (2) umfaßt ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer, ein Keramikpulver und ein Substrat, das aus einem Gewebe, einem Vlies, Papier oder einer porösen Folie besteht.

55 Das erfundungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwärmigem Elektrolyt (2) ist vorzugsweise eines, in dem das Substrat mit dem vorstehend beschriebenen hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymer, das ein Keramikpulver enthält, beschichtet ist, oder die Poren des Substrats werden mit dem vorstehend beschriebenen hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymer gefüllt, oder das Substrat wird mit dem vorstehend beschriebenen hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymer beschichtet, und die Poren des Substrats werden mit dem vorstehend beschriebenen hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymer gefüllt.

60 Wenn das Substrat im erfundungsgemäßen Trennelement für Batterien mit nichtwärmigem Elektrolyt (2) eingesetzt wird, beträgt sein Gewicht pro Flächeneinheit vorzugsweise 40 g/m<sup>2</sup> oder weniger, stärker bevorzugt 15 g/m<sup>2</sup> oder weniger. Der Prozentsatz an Poren des Substrats beträgt vorzugsweise 40% oder mehr, stärker bevorzugt 50% oder mehr. Die Dicke des Substrats beträgt vorzugsweise 70 µm oder weniger, stärker bevorzugt 25 µm oder weniger.

65 Das erfundungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwärmigem Elektrolyt (3) enthält ein thermoplastisches Polymer, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, in einer Menge von 10 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 30 Gew.-% oder mehr, stärker bevorzugt 40 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das gesamte Trennelement, und das thermoplastische Polymer schmilzt, wenn die Temperatur ansteigt, wodurch die Poren des Trennelements verstopt werden. Wenn das vorstehend beschriebene thermoplastische Polymer als Batterietrennelement verwendet wird, kann es vorteilhafterweise ein Polymer sein, das bei Temperaturanstieg schmilzt. Das thermoplastische Polymer ist, wenn es als Trennelement in einer Lithium-Sekundärbatterie eingesetzt wird, im Hinblick auf die Unterbrechungsfunktion vorzugsweise ein Polymer, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger, stärker bevorzugt 200°C oder weniger schmilzt. Die Schmelztemperatur beträgt vorzugsweise etwa 100°C oder mehr, weil dies für die Unterbrechung geeignet

ist.

Als thermoplastisches Polymer werden Polyolefinharze, Acrylharze, Styrolharze, Polyesterharze und Nylonharze aufgezählt. Insbesondere werden Polyethylen, wie Polyethylen niederer Dichte, Polyethylen hoher Dichte und lineares Polyethylen oder deren Wachsbestandteile mit niedrigem Molekulargewicht, oder Polyolefinharze, wie Polypropylen, geeignet eingesetzt, weil sie eine angemessene Schmelztemperatur besitzen und leicht erhältlich sind. Diese können allein oder als Gemisch eingesetzt werden.

Das in der vorliegenden Erfindung eingesetzte thermoplastische Polymer ist im Hinblick auf die Dispergierbarkeit in einem Lösungsmittel und die Glätte der beschichteten Oberfläche vorzugsweise ein Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von vorzugsweise 10 µm oder weniger, stärker bevorzugt 6 µm oder weniger. Die Form der Pulverteilchen ist nicht besonders eingeschränkt, und es können beliebige kugelförmige oder regellose Formen eingesetzt werden.

Im erfindungsgemäßen Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt (3) ist ein thermoplastisches Polymer vollständig oder teilweise in Form eines Teilchens in einem Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt dispergiert, und die Ausführungsform der Dispersion ist nicht besonders eingeschränkt, vorausgesetzt, daß das thermoplastische Polymer schmilzt, wenn die Temperatur ansteigt, wodurch die Poren des Trennelements blockiert werden.

Das erfindungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt (4) umfaßt eine beschichtete Folie, die durch ein Verfahren erhalten wird, das die folgenden Schritte (a) bis (e) umfaßt:

- (a) Herstellen einer Aufschlämmung, die ein thermoplastisches Harz enthalten kann, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, durch Dispergieren eines Keramikpulvers in einer Lösung eines polaren organischen Lösungsmittels, die ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer enthält, in einer Menge von 1 bis 1.500 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers.
- (b) Herstellen einer beschichteten Folie durch Auftragen der Aufschlämmung.
- (c) Abscheiden des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers auf der beschichteten Folie,
- (d) Entfernen des polaren organischen Lösungsmittels von der beschichteten Folie, und
- (e) Trocknen der beschichteten Folie.

Das Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Trennelements für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt (4) wird im folgenden genauer beschrieben.

#### Schritt (a): Herstellung einer Aufschlämmung

Es werden Fälle, in denen ein para-Aramid und ein Polyimid als hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer verwendet werden, als Beispiele erwähnt.

Wenn zum Beispiel ein para-Aramid in einem polaren organischen Lösungsmittel verwendet wird, das 2 bis 10 Gew.-% eines gelösten Alkalimetallchlorids oder Erdalkalimetallchlorids enthält, wird ein para-orientiertes aromatisches Dicarbonsäuredihalogenid in einer Menge von 0,94 bis 0,99 mol je 1,00 mol eines para-orientierten aromatischen Diamins zugegeben und bei einer Temperatur von -20 bis 50°C polykondensiert, wodurch eine Lösung eines Aramids in einem polaren organischen Lösungsmittel hergestellt wird, in der die Konzentration des hergestellten para-orientierten aromatischen Polyamids 1 bis 10 Gew.-% und die Grenzviskosität 1,0 bis 2,8 dl/g beträgt.

Als para-orientiertes aromatisches Diamin, das in der Polykondensation eines para-Aramids eingesetzt wird, werden p-Phenyldiamin, 4,4'-Diaminobiphenyl, 2-Methyl-p-phenyldiamin, 2-Chlor-p-phenyldiamin, 2,6-Dichlor-p-phenyldiamin, 2,6-Naphthalindiamin, 1,5-Naphthalindiamin, 4,4'-Diaminobenzanilid und 3,4'-Diaminodiphenylether aufgezählt. Die para-orientierten aromatischen Diamine können allein oder als Gemisch eingesetzt und polykondensiert werden.

Als para-orientiertes aromatisches Dicarbonsäuredihalogenid, das in der Polykondensation eines para-Aramids eingesetzt wird, werden Terephthalsäuredichlorid, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäuredichlorid, 2-Chlorterephthalsäuredichlorid, 2,5-Dichlorterephthalsäuredichlorid, 2-Methylterephthalsäuredichlorid, 2,6-Naphthalindicarbonsäuredichlorid und 1,5-Naphthalindicarbonsäuredichlorid aufgezählt. Das para-orientierte aromatische Dicarbonsäuredihalogenid kann allein oder als Gemisch eingesetzt und polykondensiert werden.

Zur Verbesserung der Löslichkeit eines para-Aramids in einem Lösungsmittel wird vorzugsweise ein Alkalimetallchlorid oder ein Erdalkalimetallchlorid eingesetzt. Spezifische Beispiele schließen Lithiumchlorid und Calciumchlorid ein, sind aber nicht auf diese Beispiele eingeschränkt.

Die in das Polymersystem gegebene Menge des vorstehend beschriebenen Chlorids liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 6,0 mol, stärker bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 4,0 mol, bezogen auf 1,0 mol einer in der Polykondensation erzeugten Amidgruppe. Wenn die Menge des Chlorids 0,5 mol oder weniger beträgt, kann die Löslichkeit eines erzeugten para-Aramids ungenügend werden, und wenn die Menge über 6,0 mol liegt, kann es die in einem Lösungsmittel gelöste Menge des Chlorids im wesentlichen übersteigen.

Im allgemeinen kann die Löslichkeit des para-Aramids ungenügend sein, wenn die Menge eines Alkalimetallchlorids oder Erdalkalimetallchlorids weniger als 2 Gew.-% beträgt, und wenn sie über 10 Gew.-% liegt, kann ein Alkalimetallchlorid oder ein Erdalkalimetallchlorid nicht in einem polaren organischen Lösungsmittel, wie einem polaren Lösungsmittel auf Amid-Basis oder einem polaren Lösungsmittel auf Harnstoff-Basis, gelöst werden.

Wenn die para-Amidkonzentration 0,5 Gew.-% oder weniger beträgt, kann die Produktivität merklich abnehmen, wodurch industrielle Nachteile verursacht werden. Wenn die Menge eines para-Aramids über 10 Gew.-% liegt, kann sich das para-Aramid abscheiden und eine stabile Lösung des para-Aramids kann nicht leicht erhalten werden.

Als Lösung eines Polyimids in einem polaren organischen Lösungsmittel wird beispielsweise eine Lösung eines Polyimids in N-Methyl-2-pyrrolidon, in der die Imidierung abgeschlossen wurde, aufgezählt. Die Lösung in N-Methyl-2-pyrrolidon wird durch Polykondensation von 3,3',4,4'-Diphenylsulfontetraarbonsäuredianhydrid mit einem aromatischen

# DE 199 18 856 A 1

Diamin, wie 4,4'-Bis(p-aminophenoxy)diphenylsulfon, hergestellt. Wenn ein Polyimid als dieses polare organische Lösungsmittel eingesetzt wird, werden Kresol und o-Chlorphenol zusätzlich zu den vorstehend beispielhaft erwähnten Verbindungen aufgezählt.

Ein Keramikpulver wird in der Lösung des vorstehend beschriebenen polaren organischen Lösungsmittels in einer 5 Menge von 1 bis 1500 Gewichtsteilen, vorzugsweise 5 bis 100 Gewichtsteile eines hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers gelöst. Wenn die Menge des Keramikpulvers weniger als 1 Gewichtsteil beträgt, ist die Verbesserung der Ionendurchlässigkeit und der Batterieeigenschaften nicht ausreichend. Wenn die Menge über 1500 Gewichtsteilen liegt, wird das Trennelement zerbrechlich und seine Handhabung wird schwierig.

Gegebenenfalls kann ein thermoplastisches Polymer der Aufschämmung hinzugefügt werden.

## 10 Schritt (b): Herstellung einer beschichteten Folie

Diese Aufschämmung wird auf eine Grundfolie, ein Stahlband, eine Rolle oder eine Trommel aufgetragen, wodurch eine nasse beschichtete Folie erzeugt wird.

15 Als Grundfolie werden beispielsweise Polyethylenterephthalat und Papier, mit dem eine Trennbehandlung durchgeführt wurde, aufgezählt. Dies wird industriell oft angewandt, um eine Lösung auf einem Stahlband mit Korrosionsbeständigkeit, das hochglanzpoliert wurde, aufzutragen. In einem System im Labormaßstab ist es auch möglich, eine Lösung auf eine Rolle oder eine Trommel mit Korrosionsbeständigkeit, die hochglanzpoliert wurden, aufzutragen.

20 Als Beschichtungsverfahren werden Beschichtungsverfahren, wie Rakelbeschichten, Rakelstreichverfahren, Rakelauftragung, Gravurbeschichtung oder Schmelzbeschichtung, aufgezählt. In einem System im Labormaßstab sind Rakelauftragung oder Rakelbeschichten günstig. Jedoch wird industriell Schmelzbeschichtung bevorzugt, wobei eine Lösung nicht mit der Außenluft in Kontakt gebracht wird.

## 25 Schritt (c): Abscheidung eines hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers

Die entstandene beschichtete Folie wird in einer Atmosphäre plaziert, die auf konstante Feuchtigkeit und auf eine Temperatur von vorzugsweise 20°C oder mehr geregelt wird, und ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer kann sich abscheiden, und anschließend wird die Folie in eine Koagulationslösung eingetaucht. In einer anderen Ausführungsform wird die Folie in eine Koagulationslösung eingetaucht; die Abscheidung und Koagulation eines Polymers werden gleichzeitig durchgeführt, wodurch eine nasse beschichtete Folie erhalten wird. Für eine einheitliche und schnelle Koagulation ist es auch möglich, daß ein schlechtes Lösungsmittel, zum Beispiel Wasser, zuvor der Aufschämmung zugegeben wird, wodurch die Abscheidungsbedingungen vorbereitet werden.

30 Im Fall eines para-Aramid ist es auch möglich, daß ein Teil oder das gesamte Lösungsmittel verdampft wird und gleichzeitig ein Polymer abgeschieden wird; es werden nämlich ein Verfahren zur Lösungsmittelentfernung und Abscheidung gleichzeitig durchgeführt, wodurch eine halbgetrocknete oder eine getrocknete beschichtete Folie erhalten werden.

Als Koagulationslösung kann eine wässrige Lösung oder eine alkoholische Lösung vorteilhaft verwendet werden. Wenngleich die Lösung nicht besonders eingeschränkt ist, wird bevorzugt eine wässrige Lösung oder eine alkoholische Lösung verwendet, die ein polares organisches Lösungsmittel enthält, weil das Verfahren zur Lösungsmittelentfernung industriell vereinfacht werden kann.

## 40 Schritt (d): Entfernung eines polaren organischen Lösungsmittels

Anschließend wird das polare organische Lösungsmittel von dieser beschichteten Folie entfernt, auf der ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer abgeschieden ist. Für diese Entfernung kann ein Teil oder das gesamte 45 polare organische Lösungsmittel verdampft werden, oder es kann durch Verwendung eines Lösungsmittels entfernt werden, welches das polare organische Lösungsmittel lösen kann, wie Wasser, eine wässrige Lösung oder eine alkoholische Lösung. Wenn die Entfernung unter Verwendung von Wasser erfolgt, wird bevorzugt demineralisiertes Wasser verwendet. Ferner wird industriell auch bevorzugt, das Waschen in einer wässrigen Lösung, die das polare organische Lösungsmittel in einer bestimmten Menge enthält, durchzuführen und anschließend das Waschen mit Wasser durchzuführen. 50 Zum Trocknen wird ein Lösungsmittel, das zum Waschen verwendet wurde, durch Erhitzen verdampft. Wenn ein thermoplastisches Polymer, das schmilzt, enthalten ist, liegt die Trockentemperatur bei diesem Vorgang vorzugsweise nicht höher als die Schmelztemperatur.

Wenn ein para-Aramid unter Verwendung eines Alkalimetallchlorids oder eines Erdalkalimetallchlorids hergestellt 55 wird, wird das Alkalimetallchlorid oder das Erdalkalimetallchlorid zusammen mit einem Lösungsmittel von einer nassen beschichteten Folie, auf der das para-Aramid abgeschieden wurde, gewaschen und entfernt. In einer anderen Ausführungsform wird das Alkalimetallchlorid oder das Erdalkalimetallchlorid von einer getrockneten beschichteten Folie gewaschen und entfernt. Für diese Entfernung wird ein Verfahren gewählt, in dem eine beschichtete Folie in eine Lösung eingetaucht wird, und das Lösungsmittel und das Chlorid eluiert werden. Als Lösung zum Eluieren von Lösungsmittel 60 oder Chlorid wird Wasser, eine wässrige Lösung oder eine alkoholische Lösung bevorzugt, weil sie sowohl das Lösungsmittel als auch das Chlorid lösen können.

## 65 Schritt (e): Trocknen

Die beschichtete Folie, von der das polare organische Lösungsmittel entfernt wurde, kann vorzugsweise bei der Schmelztemperatur eines Polymers, das durch Hitze geschmolzen wurde, oder darunter getrocknet werden, wodurch eine gewünschte getrocknete beschichtete Folie hergestellt wird.

Diese getrocknete beschichtete Folie kann ohne weitere Behandlung als ein Trennelement für Batterien mit nichtwäss-

rigem Elektrolyt verwendet werden. Um für Unterbrechungseigenschaften zu sorgen, ist bevorzugt ein thermoplastisches Polymer enthalten, wobei dieses thermoplastische Polymer in einem beliebigen Schritt zugegeben werden kann. Ebenso wird bevorzugt eine feine teilchenartige Suspension des thermoplastischen Polymers auf der getrockneten beschichteten Folie aufgetragen und getrocknet, wodurch eine feine Teilchenschicht des thermoplastischen Harzes erzeugt wird.

Als Beschichtungsverfahren werden Beschichtungsverfahren, wie Rakelbeschichten, Rakelstreichverfahren, Rakelaufragung, Gravurbeschichtung und Schmelzbeschichtung, aufgezählt. In einem System im Labormaßstab sind Rakelaufragung oder Rakelbeschichten günstig.

Das erfindungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt (5) umfaßt eine beschichtete Folie, die durch ein Verfahren erhalten wird, das die folgenden Schritte (a) bis (e) umfaßt:

- (a) Herstellen einer Aufschlämmung, die ein thermoplastisches Harz enthalten kann, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, durch Dispergieren eines Keramikpulvers in einer Lösung eines polaren organischen Lösungsmittels, die ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer enthält, in einer Menge von 1 bis 1500 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers,
- (b) Herstellen einer beschichteten Folie durch Auftragen der Aufschlämmung auf ein Substrat, das aus einem Gewebe, einem Vlies, Papier oder einer porösen Folie besteht,
- (c) Abscheiden des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers auf der beschichteten Folie,
- (d) Entfernen des polaren organischen Lösungsmittels von der beschichteten Folie, und
- (e) Trocknen der beschichteten Folie.

Das Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Trennelements für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt (5) wird genauer beschrieben.

Das Verfahren zum Herstellen eines erfindungsgemäßen Trennelements für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt (5) geschieht in der gleichen Weise wie für das erfindungsgemäße Trennelement (4), außer, daß ein Substrat, das aus einem Gewebe, einem Vlies, Papier oder einer porösen Folie besteht, verwendet wird.

Schritt (a) ist der gleiche wie Schritt (a) für das erfindungsgemäß Trennelement (4).

Schritt (b) ist der gleiche wie Schritt (b) für das erfindungsgemäße Trennelement (4), außer, daß das Beschichten auf einem Substrat durchgeführt wird, das aus einem Gewebe, einem Vlies, Papier oder einer porösen Folie besteht. In einer anderen Ausführungsform ist es auch zulässig, daß eine Aufschlämmung auf eine Rolle oder eine Trommel aufgetragen wird und anschließend das Substrat, das mit der Lösung durchtränkt werden soll, aufgezogen wird.

- Die Schritte (c), (d) und (e) können in der gleichen Weise wie die Schritte (c), (d) und (e) für das erfindungsgemäße Trennelement (4) durchgeführt werden.

Diese getrocknete beschichtete Folie kann ohne weitere Behandlung als ein Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt verwendet werden. Um für Unterbrechungseigenschaften zu sorgen oder diese zu verbessern, wird bevorzugt, daß ein thermoplastisches Polymer enthalten ist, und dieses thermoplastische Polymer kann in einem beliebigen Schritt zugegeben werden. Ebenso wird bevorzugt, daß eine feine teilchenartige Suspension des thermoplastischen Polymers auf die getrocknete beschichtete Folie aufgetragen und getrocknet wird, wodurch eine feine Teilchenschicht des thermoplastischen Harzes erzeugt wird. Das Beschichtungsverfahren ist das gleiche wie für das erfindungsgemäße Trennelement (4).

Die Dicke des erfindungsgemäßen Trennelements für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt beträgt vorzugsweise 5 bis 100 µm. Wenn die Dicke weniger als 5 µm beträgt, kann es dem Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt an Festigkeit fehlen, und die Handhabung kann schwierig sein. Bei einem Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt sorgt eine höhere Dicke für eine leichtere Handhabung, jedoch ist ein Trennelement mit einer kleineren Dicke, so daß kein Kurzschluß verursacht wird, erwünscht, um den Innenwiderstand im Fall einer Lithium-Sekundärbatterie so klein wie möglich zu machen, wenngleich es im Hinblick auf die Dicke im Fall einer Nickel-Cadmium-Batterie keine strenge Beschränkung gibt. Das heißt, in einem Trennelement für eine Lithium-Sekundärbatterie beträgt die Dicke vorzugsweise 5 bis 100 µm, weiter bevorzugt 5 bis 50 µm, insbesondere bevorzugt 5 bis 30 µm.

Es ist bekannt, daß das in der vorliegenden Erfindung verwendete hitzebeständige stickstoffhaltige aromatische Polymer bei einer Temperatur von Zimmertemperatur bis etwa 200°C fast keinen Festigkeitsverlust zeigt und ausgezeichnete Hitzebeständigkeit besitzt. Ferner besitzt es selbst-löschende Eigenschaften, zerstört sich nicht und behält seine Form bis etwa 300°C bei und wird bei einer Temperatur oberhalb dieses Bereichs durch Hitze zerstört. Ferner ist bekannt, daß ein Keramikpulver bei einer Temperatur von bis zu etwa 1000°C nahezu keinen Festigkeitsverlust zeigt und ausgezeichnete Hitzebeständigkeit besitzt. Deshalb funktioniert in einer Batterie mit nichtwäbrigem Elektrolyt, in der das erfindungsgemäße Trennelement eingesetzt wird, die Unterbrechungsfunktion, selbst wenn die Temperatur der Batterie aufgrund z. B. eines Kurzschlusses im Inneren oder außerhalb der Batterie ansteigt, und selbst wenn die Temperatur weiter ansteigt, behält es seine Gestalt bis zu einer hohen Temperatur bei, das heißt, es behält seine isolierende Eigenschaft zwischen der Anode und Kathode und sorgt für eine ausgezeichnete Sicherheit.

Die Porengröße des erfindungsgemäßen Trennelements für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt oder ein Durchmesser der Kugel (nachstehend manchmal als Porengröße bezeichnet), wenn der Hohlraum sich der Form einer Kugel nähert, beträgt vorzugsweise etwa 1 µm oder weniger. Wenn die mittlere Größe der Porengröße oberhalb von 1 µm liegt, tritt möglicherweise das Problem auf, daß, wenn ein Kohlenstoffpulver, das ein Hauptbestandteil der Anode oder Kathode ist oder ein Fragment von diesen abfällt, wahrscheinlich ein Kurzschluß auftritt.

Das erfindungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt kann in einer Lithium-Sekundärbatterie geeignet eingesetzt werden. Im erfindungsgemäßen Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt wird die Folienform des Trennelements für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt, selbst wenn die Temperatur ansteigt, beibehalten, weil es ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer und ein Keramikpulver enthält. Falls das erfindungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwäbrigem Elektrolyt ein thermoplastisches Harz enthält, wird

# DE 199 18 856 A 1

ferner, wenn die Batterie lokal oder komplett erhitzt wird, das thermoplastische Polymer geschmolzen und dringt in die feinen Poren des Trennelements ein, wodurch die feinen Poren verstopft werden und der Stromfluß verhindert wird. Ferner fließt, selbst wenn die Temperatur ansteigt das Polymer nicht heraus, weil es in die feinen Poren eingedrungen ist. Demgemäß wird die Unterbrechung der Batterie bewirkt.

5 Das erfundungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt zeigt ausgezeichnete Ionendurchlässigkeit und ausgezeichnete Batterieeigenschaften, wobei das Leistungsmerkmal eines hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers beibehalten wird, nämlich daß die Hitzebeständigkeit und die Kurzschlußtemperatur hoch sind. Ferner besitzt das erfundungsgemäße Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt Sicherheitseigenschaften, nämlich daß beim Überhitzen eine Unterbrechung eintritt und es ferner nicht schmilzt, wenn es erhitzt wird, 10 und eine hohe Kurzschlußtemperatur hat, wodurch die Sicherheit noch weiter verbessert wird. Durch Verwendung des vorstehend beschriebenen Trennelements wird die Kurzschlußtemperatur der erfundungsgemäßen Lithiumbatterie erhöht und die Sicherheit weiter verbessert.

## Beispiele

15 Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung weiter, schränken aber deren Schutzmfang nicht ein. In den Beispielen und Vergleichsbeispielen sind die Test- und Bewertungsverfahren oder Beurteilungsverfahren wie folgt.

### 20 (1) Grenzviskosität

In der vorliegenden Erfindung ist die Grenzviskosität als ein Wert definiert, der durch das folgende Messverfahren gemessen wird. Für eine Lösung, die durch Auflösen von 0,5 g eines para-Aramidpolymers in 100 ml 96- bis 98%iger 25 Schwefelsäure hergestellt wurde, sowie für 96- bis 98%ige Schwefelsäure wurden jeweils bei 30°C mittels eines Kapillarviskosimeters die Fließzeiten gemessen, und die Grenzviskosität wurde gemäß der folgenden Formel unter Verwendung des Verhältnisses der gemessenen Fließzeiten berechnet.

$$\text{Grenzviskosität} = \ln(T/T_0)/C \quad [\text{Einheit: dl/g}].$$

T und  $T_0$  geben die Fließzeiten einer Lösung von para-Aramid in Schwefelsäure bzw. Schwefelsäure an, und C bedeutet die para-Aramidkonzentration (dl/g) in der Lösung von para-Aramid in Schwefelsäure.

### 30 (2) Messung der Dicke einer beschichteten Folie

Die Dicke der erhaltenen beschichteten Folie wurde gemäß JIS K7130-1992 gemessen.

### 35 (3) Porenverhältnis

Die beschichteten Folien wurden in Quadrate mit einer Kantenlänge von 10 cm zerschnitten, und das Gewicht (W in g) sowie die Dicke (D in cm) wurden gemessen. Die Gewichte der Materialien in der Probe wurden berechnet, das Gewicht jedes Materials ( $W_i$ ) wurde durch das wahre spezifische Gewicht geteilt, das Volumen jedes Materials wurde hypothetisch angesetzt, und das Hohlräumverhältnis (Vol.-%) wurde berechnet.

$$\text{Porenverhältnis (\%)} = 100 - \{(W_1/\text{wahres spez. Gew. 1}) + (W_2/\text{wahres spez. Gew. 2}) + \dots + (W_n/\text{wahres spez. Gew. n})\}/(100 \cdot D)$$

$$45 W = \sum_{i=1}^n W_i$$

Für das Flächengewicht der beschichteten Folien wurden diese in Quadrate mit einer Kantenlänge von 10 cm geschnitten, und die Gewichte wurden gemäß der folgenden Formel gemessen.

$$\text{Flächengewicht (g/m}^2\text{)} = \text{Gewicht der Probe (g)}/0,01 \text{ (m}^2\text{)}.$$

Das Flächengewicht jedes Materials wurde aus der Menge, die zur Folienerzeugung verwendet wurde, und dem Verhältnis berechnet.

### 80 (4) Gasdurchlässigkeit

Als Luftdurchlässigkeit wurde die Durchflußmenge an Luft durch eine Probe mit einer Messfläche von 11,3 cm<sup>2</sup> (Durchmesser: 38 mm) bei einem Druck von 3 kg/cm<sup>2</sup> mittels eines Perni Porometer, hergestellt von Porous Materials Inc., U.S., gemäß ASTM F316-86 gemessen.

Im allgemeinen wird beurteilt, daß wenn die Luftdurchlässigkeit höher ist, im gleichen Materialsystem die Ionen-durchlässigkeit weitaus besser ist und die Batterieeigenschaften auch verbessert sind.

### 85 (5) Zugfestigkeit

Ein Probenkörper wurde aus den entstandenen Beschichtungsfolien mittels eines Dumbbell-Schneidegeräts, hergestellt von Dumbbell Corp., herausgeschnitten, und die Zugfestigkeit, der Elastizitätsmodul und die Bruchdehnung wur-

den gemäß JIS K-7127 mittels eines Instron Universal Tester Modell 4301, hergestellt von Instron Japan Corp., gemessen.

(6) Messung der Reißfestigkeit

Für das Verfahren JIS K-7128-1991 C (Reißverfahren unter einem rechten Winkel) wurde ein Probenkörper aus den entstandenen Beschichtungsfolien mittels eines Dumbbell-Schneidegeräts, hergestellt von Dumbbell Corp., herausgeschnitten, und die Reißfestigkeit wurde gemäß dem Verfahren JIS K-7128-1991 C (Reißverfahren unter einem rechten Winkel) mittels eines Instron Universal Tensile Tester Modell 4301, hergestellt von Instron Japan Corp., gemessen. Beide Enden der Probe wurden in die Einspannbacken der Universal-Zugprüfmaschine eingespannt, mit einer Geschwindigkeit von 200 mm/min gezogen, und die Last sowie die Veränderung während des Zugversuchs wurden mit einem Aufzeichnungsgerät aufgezeichnet. Die Reißfestigkeit wurde aus der Last berechnet, bei der das Einreißen der Probe begann. Anschließend wurde der Rißübertragungswiderstand aus dem Mittelwert der Lasten, bis die Probe vollständig zerbrochen war, berechnet.

Die Reißfestigkeit und der Rißübertragungswiderstand wurden gemäß der folgenden Formeln berechnet.

Maximallast, als das Reißen der Probe begann

$$\text{Reißfestigkeit (kg/mm)} = \frac{\text{Maximallast, als das Reißen der Probe begann}}{\text{Probendicke}}$$

Mittelwert der Lasten nach dem Beginn des Reißens  
der Probe bis zum vollständigen Bruch

$$\text{Rißübertragungswiderstand (kg/mm)} = \frac{\text{Mittelwert der Lasten nach dem Beginn des Reißens der Probe bis zum vollständigen Bruch}}{\text{Probendicke}}$$

(7) Messung des elektrischen Innenwiderstands in einer Flachbatterie

(zur Messung des elektrischen Widerstands, der Bewertung der Unterbrechungswirkung und der Bewertung der Hitzebeständigkeit des Trennelements gedacht)

Beschichtete Folien wurden in Quadrate mit einer Kantenlänge von 25 mm zerschnitten und mit einer Elektrolytlösung einer 1 N Lösung von LiPF<sub>6</sub> in Propylencarbonat getränkt. Diese wurden sandwichartig zwischen zwei Platinplattenelektroden mit einer Dicke von 0,5 mm und einem Durchmesser von 18 mm gelegt zwischen diesen Elektroden wurde 1 Volt bei 1 kHz angelegt um den elektrischen Innenwiderstand der Flachbatterie zu messen, und der elektrische Innenwiderstand bei einer Temperatur von 25°C wurde als elektrischer Widerstand des Trennelements genommen. Diese Flachbatterie wurde auf eine Heizplatte gelegt und mit einer Geschwindigkeit von 4°C/min von 25°C auf 200°C erhitzt. Die Temperatur, bei welcher der elektrische Innenwiderstand bei diesem Verfahren ansteigt, wurde als Betriebstemperatur der Unterbrechung erkannt.

(8) Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

Zur Herstellung einer Anode wurden ein Lithium-Nickelatpulver, ein kohlenstoffhaltiges leitendes Pulver und Polyvinylidenfluorid in einem Gewichtsverhältnis von 87 : 10 : 3 unter Verwendung von N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel gemischt, wodurch eine Paste hergestellt wurde. Diese Paste wurde auf eine 20 µm dicke Aluminiumfolie aufgetragen, getrocknet und gepreßt, wodurch eine Schicht mit einer Dicke von 85 µm erzeugt wurde. Zur Herstellung einer Kathode wurden Graphitpulver und Polyvinylidenfluorid in einem Gewichtsverhältnis von 90 : 10 unter Verwendung von N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel gemischt, wodurch eine Paste hergestellt wurde. Diese Paste wurde auf eine 10 µm dicke Kupferfolie aufgetragen, getrocknet und gepreßt wodurch eine Schicht mit einer Dicke von 100 µm erzeugt wurde. Lithiumhexafluorophosphat wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus Ethylenkarbonat, Dimethylkarbonat und Ethylmethylkarbonat (Gewichtsverhältnis 30 : 35 : 35) gelöst (Konzentration 1 mol/l), wodurch eine Lösung erhalten wurde, die als eine Elektrolytlösung eingesetzt wurde. Das in den Beispielen der vorliegenden Erfindung beschriebene Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt wurde als ein Trennelement eingesetzt.

Die verwendete Batterie hatte eine flache Struktur mit einer Anodenfläche von 2,34 cm<sup>2</sup>. Die Kathodenplatte, das Trennelement und die Anodenplatte, wie vorstehend hergestellt, wurden in dieser Reihenfolge in einem Gehäuse unter einer Argonatmosphäre laminiert, und anschließend wird das Trennelement vollständig mit der Elektrolytlösung durchtränkt. Mit der hergestellten Flachbatterie wurden 8 Lade-Entlade-Zyklen mit einer Ladespannung von 4,2 V und einer Entladespannung von 2,75 V durchgeführt, und die Entladungskapazität (Entladungsstrom: 1,5 mA) wurde im 8. Zyklus gemessen, definiert als Entladungskapazität bei 0,2 C. Auch die Zyklus-Verschlechterung wurde gemessen. Das Laden wurde unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen durchgeführt, und die Entladungskapazität (Entladungsstrom: 22,5 mA) wurde gemessen, die als Entladungskapazität bei 3 C definiert ist. "C" ist dadurch definiert, daß das Entladen innerhalb einer Stunde erfolgt, demgemäß ist "3 C" dadurch definiert, daß das Entladen innerhalb von 20 Minuten erfolgt. Die Ladeeigenschaften der Batterie bei 3 C wurden gemäß der folgenden Formel berechnet.

## Entladungskapazität bei 3 C

5 Ladeeigenschaften (%) der Batterie bei 3 C =  $\frac{\text{Entladungskapazität bei } 3 \text{ C}}{\text{Entladungskapazität bei } 0,2 \text{ C}} \cdot 100$

## 10 (9) Sicherheitstest in einer zylindrischen Batterie

15 Die in der gleichen Weise wie in Punkt (8) hergestellten Anodenplattenelektroden und die Kathodenplattenelektroden wurden mit dem vorstehend beschriebenen Trennelement in der Reihenfolge Kathode, Trennelement, Anode und Trennelement laminiert, und das entstandene Laminat wurde von einem Ende her aufgewickelt, wodurch ein Elektrodenelement in Rollenform hergestellt wurde.

20 Das vorstehend beschriebene Elektrodenelement wurde in eine Batteriedose eingeschoben, mit der vorstehend beschriebenen nichtwässrigen Elektrolytlösung getränkt, und es wurde ein Batteriedeckel, der auch als sicheres Anodenende fungierte, über eine Dichtung befestigt, wodurch eine zylindrische Batterie der Größe 18650 erhalten wurde.

## 25 (10) Verfahren zur Messung der mittleren Teilchengröße eines Keramikpulvers

## 20 Beispiel 1

## 25 1. Herstellung von Poly(p-phenylenterephthalamid)

30 Poly(p-phenylenterephthalamid) (nachstehend manchmal als PPTA bezeichnet) wurde unter Verwendung eines abtrennbares 3 l-Kolbens, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Pulver ausgerüstet war, hergestellt. Der Kolben wurde vollständig getrocknet, mit 2200 g N-Methyl-2-pyrrolidon gefüllt, und 151,07 g eines Calciumchloridpulvers, das 2 Stunden im Vakuum bei 200°C getrocknet worden war, wurden zugegeben, und das entstandene Gemisch wurde zur vollständigen Auflösung auf 100°C erhitzt. Die Temperatur wurde wieder auf Zimmertemperatur abgesenkt, und 68,23 g p-Phenyldiamin wurden zugegeben und vollständig gelöst. Anschließend wurden 124,97 g Terephthalsäuredichlorid in zehn Portionen in Intervallen von etwa 5 Minuten zugegeben, während diese Lösung bei 20°C ±2°C gehalten wurde. Die letzte der zehn Portionen Terephthalsäuredichlorid wurde im gleichen Gewicht N-Methyl-2-pyrrolidon (nachstehend manchmal als NMP bezeichnet) gelöst, bevor sie der Lösung zugegeben wurde.

35 Die Lösung wurde durch ein Drahtsiebgewebe aus Edelstahl mit 1500 mesh filtriert. Die entstandene Lösung war eine flüssigkristalline Phase mit einer PPTA-Konzentration von 6% und zeigte optische Anisotropie. Ein Teil der PPTA-Lösung wurde als Probe entnommen und erneut in Wasser ausgefällt, wodurch PPTA mit einer Grenzviskosität von 2,01 dl/g erhalten wurde.

## 40 2. Herstellung einer PPTA-Aufschlämmung zum Beschichten

45 65 g der PPTA-Lösung des vorstehend beschriebenen Verfahrens 1 von Beispiel 1 wurden in einen abtrennabaren 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, hierzu wurden 235 g NMP gegeben, und das Gemisch wurde schließlich zu einer isotropen Lösung mit einer PPTA-Konzentration von 1,3 Gew.-% verarbeitet und 60 Minuten gerührt.

50 In die vorstehend beschriebene Lösung wurden 3,9 g feiner Aluminiumoxidteilchen (hergestellt von Nippon Aerosil Corp.; Alumina C, mittlere Teilchengröße 0,013 µm) gemischt, und das Gemisch wurde 240 Minuten gerührt. Die Aufschlämmung, in der die feinen Aluminiumoxidteilchen ausreichend dispergiert waren, wurde durch ein Drahtsiebgewebe mit 1000 mesh filtriert, dann unter vermindertem Druck entschäumt, wodurch eine Aufschlämmung zum Beschichten erhalten wurde.

## 55 3. Herstellung einer Beschichtungsfolie

60 Eine Polyethylenterephthalat-(nachstehend manchmal als PET bezeichnet) Folie mit einer Dicke von 100 µm wurde auf eine Trommel mit einem Durchmesser von 550 mm und einer Länge von 350 mm aufgewickelt. Auf die PET-Folie wurde ein Substrat (Polyesterpapier, Handelsname 0132TH-8 vom engen Denier-Typ, Flächengewicht 8 g/m<sup>2</sup>, Dicke 20 µm; hergestellt von Japan Vilene Co., Ltd.) gewickelt. Ein Ende des Substrats wurde auf der Trommel mit einem Klebeband befestigt. Am anderen Ende wurde ein Gewicht von 0,6 g so angehängt, daß die Last einheitlich auf das Substrat einwirkte. Eine Beschichtungsrakel aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 20 mm wurde am oberen Ende der Trommel parallel so montiert, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,3 mm betrug. Die Trommel wurde so gedreht, daß das Ende, das mit dem Klebeband befestigt war, sich zwischen der Trommel und der Beschichtungsrakel befand, und angehalten. Die Trommel wurde mit 0,5 U/min gedreht, während die wie vorstehend hergestellte PPTA-Aufschlämmung zum Beschichten dem Substrat vor der Beschichtungsrakel zugeführt wurde, wodurch Beschichten auf dem Substrat durchgeführt wurde.

Als das gesamte Substrat beschichtet war, wurde das Drehen der Trommel beendet, und es blieb 10 Minuten unter einer Atmosphäre bei einer Temperatur von 23°C und einer Feuchtigkeit von 50% stehen, wodurch sich PPTA abscheiden konnte. Die 100 µm dicke PET-Folie und die beschichtete Folie, die durch Auftragen der Aufschämmung auf das Substrat und Abscheidenlassen hergestellt wurde, wurden in Verbundform von der Trommel genommen und in demineralisiertes Wasser getaucht und 12 Stunden gewaschen, wobei das demineralisierte Wasser weiterströmte. Nach dem Waschen wurde die PET-Folie aufgenommen, und die nasse beschichtete Folie wurde von beiden Seiten sandwichartig mit Polyesterweben versehen, ferner sandwichartig zwischen Aramidfilze eingeschoben, auf eine ebene Aluminiumplatte mit einer Dicke von 3 mm aufgebracht, und hierauf wurde eine Nylonfolie mit einer Dicke von 0,1 mm gelegt, und die umgebende Fläche wurde mit einem Dichtungsmaterial verschlossen und 2 Stunden bei 150°C getrocknet, wobei das Innere evakuiert wurde, wodurch eine getrocknete beschichtete Folie erhalten wurde.

5

10

#### 4. Auftragen einer Polyolefinsuspension

Suspensionen von Polyolefin (nachstehend als "PO" bezeichnet) (Chemipearl WF 640 und Chemipearl WP 100, hergestellt von Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) wurden in gleichen Mengen gemischt, und hierzu wurde demineralisiertes Wasser gegeben, so daß der Feststoffgehalt 30% betrug, wodurch eine Polyolefinsuspension zum Beschichten hergestellt wurde.

15

Chemipearl WF 640 und Chemipearl WP 100: Polyolefine mit einem niedrigeren Molekulargewicht und einer Teilchengröße von 1 µm (gemessen durch das Colter Counter-Verfahren).

20

Eine PET-Folie mit einer Dicke von 25 µm, mit der eine Trennbehandlung durchgeführt worden war, wurde auf eine Trommel mit einem Durchmesser von 550 mm und einer Länge von 350 mm aufgewickelt. Auf die PET-Folie wurde die vorstehend beschriebene getrocknete beschichtete Folie, die auf eine Breite von 300 mm und eine Länge von 900 mm zugeschnitten worden war, gewickelt, und ein Ende wurde mit einem Klebeband auf der Trommel befestigt.

25

Am anderen Ende wurde ein Gewicht von 0,6 g so angehängt, daß die Last einheitlich auf die getrocknete beschichtete Folie einwirkte. Eine Beschichtungsrakel aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 20 mm wurde am oberen Ende der Trommel parallel montiert, so daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,075 mm betrug. Die Trommel wurde so gedreht, daß das Ende, das mit dem Klebeband befestigt war, sich zwischen der Trommel und der Beschichtungsrakel befand, und angehalten. Die Trommel wurde mit 0,5 U/min gedreht, während die wie vorstehend hergestellte Polyolefinsuspension zum Beschichten der getrockneten beschichteten Folie vor der Beschichtungsrakel zugeführt wurde, wodurch Auftragen der Polyolefinsuspension auf die getrocknete beschichtete Folie durchgeführt wurde. Als die gesamte getrocknete beschichtete Folie beschichtet war, wurde das Drehen der Trommel beendet, sie blieb stehen und trocknete 60 Minuten, wodurch ein Trennelement für einen nichtwässrigen Elektrolyt erhalten wurde.

30

#### 5. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

35

Das vorstehend beschriebene Trennelement für einen nichtwässrigen Elektrolyt hatte eine Dicke von 26,3 µm, ein Flächengewicht von 19,2 g/m<sup>2</sup> (PET-Papier: 8 g/m<sup>2</sup>; PPTA: 3,1 g/m<sup>2</sup>; Aluminiumoxid: 3,1 g/m<sup>2</sup>; PO: 5,0 g/m<sup>2</sup>) und ein Hohlraumverhältnis von 44,8%.

40

Das Trennelement wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch herausgefunden wurde, daß eine Oberfläche eine poröse Schicht war, die aus einem PPTA-Harz in Form von Fibrillen bestand, wobei die Schicht eine Dicke von etwa 0,1 µm oder weniger hatte, in der feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,013 µm zwischen den Fibrillen dispergiert waren, und die Schicht Hohlräume mit einer Porengröße von 0,05 bis 0,2 µm hatte. Eine andere Oberfläche trug Polyolefinteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 µm in Form einer Schicht mit einer Dicke von etwa 5 µm. Der Abschnitt wurde betrachtet, wodurch herausgefunden wurde, daß feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,013 µm zwischen die Polyesterfaser des Substratpapiers gefüllt worden waren, so daß die feinen Aluminiumoxidteilchen zwischen dem PPTA-Harz in Form von Fibrillen mit einer Dicke von etwa 0,1 µm oder weniger dispergiert waren.

45

Das erfindungsgemäße Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von 105 ml/s, eine Zugfestigkeit von 4,9 kg/mm<sup>2</sup>, eine Bruchdehnung von 2,8%, eine Reißfestigkeit von 4,9 kg/mm und einen Rißübertragungswiderstand von 2,5 kg/mm.

50

#### 6. Messung des Unterbrechungsvermögens und Bewertung der Hitzebeständigkeit

55

Der elektrische Innenwiderstand bei 25°C vor dem Erhitzen des vorstehend beschriebenen Trennelements betrug 25 Ω. Als die Temperatur der Probe allmählich anstieg, verringerte sich der elektrische Innenwiderstand nach und nach; von etwa 100°C an begann der elektrische Innenwiderstand jedoch anzusteigen und erreichte bei etwa 120°C 100 Ω. Die Temperatur wurde weiter auf 200°C erhöht ohne eine Verringerung des elektrischen Widerstands durch Abschmelzen. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Unterbrechungsfunktion, die den Stromfluß bei einem Temperaturanstieg unterbrechen kann, und Hitzebeständigkeit besaß.

55

#### 7. Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

60

Das entstandene Trennelement hatte eine Entladungskapazität im 8. Zyklus von 188 mAh/g (Entladestrom 1,5 mA) und arbeitete normal ohne Zyklus-Verschlechterung. Die Ladeeigenschaft betrug 41% bei 3 C. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Funktion als ein Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt hatte.

65

# DE 199 18 856 A 1

## 8. Sicherheitstest an einer zylindrischen Batterie

5 Zwei zylindrische Batterien, die im vorstehend beschriebenen Verfahren erhalten worden waren, wurden in einen überladenen Zustand versetzt, indem 150%iges Aufladen, bezogen auf die festgelegte Kapazität, durchgeführt wurde, anschließend wurde der Durchstechtest mit einer Nadel durchgeführt. Der Durchstechtest mit einer Nadel wurde entsprechend der Richtlinie des Sicherheitsbewertungsstandards an einer Lithium-Sekundärbatterie der Nippon Chikudenchi Battery Association (Nippon Chikudenchi Kogyokai Guideline SBA-G1101-1995) durchgeführt.

10 Trotz einer derart schweren Bedingung, wie Überladung, zeigte die Batterie, mit welcher der Test durchgeführt wurde, weder Bruch noch Entzündung.

### Beispiel 2

#### 1. Herstellung einer PPTA-Aufschlämmung zum Beschichten

15 Diese wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer, daß das Gewicht der beigemischten feinen Aluminiumoxidteilchen 39 g betrug.

#### 2. Herstellung einer beschichteten Folie

20 Diese wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 3 von Beispiel 1 hergestellt, außer, daß die Beschichtungsrakel aus Edelstahl parallel so angeordnet wurde, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,1 mm betrug.

#### 3. Auftragen einer Polyolefinsuspensionsschicht

25 Ein Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 4 von Beispiel 1 erhalten. (0081)

#### 4. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

30 Das vorstehend beschriebene Trennelement für einen nichtwässrigen Elektrolyt hatte eine Dicke von 24,1  $\mu\text{m}$ , ein Flächengewicht von 17,8  $\text{g}/\text{m}^2$  (PET-Papier: 8  $\text{g}/\text{m}^2$ ; PPTA: 0,42  $\text{g}/\text{m}^2$ ; Aluminiumoxid: 4,2  $\text{g}/\text{m}^2$ ; PO: 5,0  $\text{g}/\text{m}^2$ ) und ein Hohlraumverhältnis von 45,3%. Das Trennelement wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch herausgefunden wurde, daß eine Oberfläche eine poröse Schicht war, die aus einem PPTA-Harz in Form von Fibrillen bestand, wobei die Schicht eine Dicke von etwa 0,1  $\mu\text{m}$  oder weniger hatte, in der feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,013  $\mu\text{m}$  zwischen den Fibrillen dispergiert waren, und die Schicht Hohlräume mit einer Porengröße von 0,05 bis 0,2  $\mu\text{m}$  hatte. Eine andere Oberfläche trug Polyolefinteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1  $\mu\text{m}$  in Form einer Schicht mit einer Dicke von etwa 5  $\mu\text{m}$ . Der Abschnitt wurde betrachtet, wodurch herausgefunden wurde, daß feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,013  $\mu\text{m}$  zwischen die Polyesterfaser des Substratpapiers gefüllt worden waren, so daß die feinen Aluminiumoxidteilchen zwischen dem PPTA-Harz in Form von Fibrillen mit einer Dicke von etwa 0,1  $\mu\text{m}$  oder weniger dispergiert waren.

40 Das erfindungsgemäße Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von 750 ml/s.

#### 5. Messung des Unterbrechungsvermögens und Bewertung der Hitzebeständigkeit

45 Der elektrische Innenwiderstand bei 25°C vor dem Erhitzen des vorstehend beschriebenen Trennelements betrug 20  $\Omega$ . Als die Temperatur der Probe allmählich anstieg, verringerte sich der elektrische Innenwiderstand nach und nach, ab etwa 100°C begann der elektrische Innenwiderstand jedoch anzusteigen und erreichte bei etwa 120°C 252  $\Omega$ . Die Temperatur wurde weiter auf 200°C erhöht, ohne eine Verringerung des elektrischen Widerstands durch Abschmelzen. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Unterbrechungsfunktion, die den Stromfluß bei einem Temperaturanstieg unterbrechen kann, und Hitzebeständigkeit besaß.

#### 6. Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

55 Das entstandene Trennelement hatte eine Entladungskapazität im 8. Zyklus von 193 mAh/g (Entladestrom 1,5 mA) und arbeitete normal ohne Zyklus-Verschlechterung. Die Ladeeigenschaft betrug 47% bei 3°C. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Funktion als ein Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt hatte.

### Beispiel 3

#### 1. Herstellung einer Polyimidharzaufschlämmung zum Beschichten

60 100 g einer NMP-Lösung eines Polyimidharzes, das in einem Lösungsmittel löslich ist, mit einer Polymerkonzentration von 20% (Ricacoat PN-20; hergestellt von New Japan Chemical Co., Ltd.) und 2 g feine Aluminiumoxidteilchen (hergestellt von Nippon Aerosil Corp.; Alumina C, mittlere Teilchengröße 0,013  $\mu\text{m}$ ) wurden in einen abtrennbaren 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Hierzu wurden 45 ml NMP gegeben, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Die Aufschlämmung, in der die feinen Aluminiumoxidteilchen

ausreichend dispergiert waren, wurde durch ein Drahtsiebgewebe mit 1000 mesh filtriert, dann unter verminderter Druck entschäumt, wodurch eine Aufschämmung zum Beschichten erhalten wurde.

## 2. Herstellung einer Beschichtungsfolie

Diese wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 3 von Beispiel 1 hergestellt, außer, daß die Beschichtungsrakel aus Edelstahl parallel so angeordnet wurde, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,1 mm betrug.

## 3. Auftragen einer Polyolefinsuspension

Ein Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 erhalten.

## 4. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

Das vorstehend beschriebene Trennelement für einen nichtwässrigen Elektrolyt hatte eine Dicke von 27,4  $\mu\text{m}$ , ein Flächengewicht von 18,1  $\text{g}/\text{m}^2$  (PET-Papier: 8  $\text{g}/\text{m}^2$ ; Polyimid: 4,4  $\text{g}/\text{m}^2$ ; Aluminiumoxid: 0,44  $\text{g}/\text{m}^2$ ; PO: 5,3  $\text{g}/\text{m}^2$ ) und ein Hohlraumverhältnis von 45,4%.

Der Abschnitt des Trennelements wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch eine Schicht, in der feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,013  $\mu\text{m}$  zwischen die Polyesterfaser des Substratpapiers so gefüllt worden waren, daß die feinen Aluminiumoxidteilchen dispergiert waren, wodurch in dem porösen Polyimidharz eine offene Zelle erzeugt wurde, und eine Schicht, die Polyolefinteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1  $\mu\text{m}$  und einer Dicke von etwa 5  $\mu\text{m}$  enthielt, gefunden wurden.

## 5. Messung des Unterbrechungsvermögens und Bewertung der Hitzebeständigkeit

Der elektrische Innenwiderstand bei 25°C vor dem Erhitzen des vorstehend beschriebenen Trennelements betrug 35  $\Omega$ . Als die Temperatur der Probe allmählich anstieg, verringerte sich der elektrische Innenwiderstand nach und nach, ab etwa 100°C begann der elektrische Innenwiderstand jedoch anzusteigen und erreichte bei etwa 120°C 70  $\Omega$ . Die Temperatur wurde weiter auf 200°C erhöht ohne eine Verringerung des elektrischen Widerstands durch Abschmelzen. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfundungsgemäße Trennelement eine Unterbrechungsfunktion, die den Stromfluß bei einem Temperaturanstieg unterbrechen kann, und Hitzebeständigkeit besaß.

## 6. Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

Das entstandene Trennelement hatte eine Entladungskapazität im 8. Zyklus von 183 mAh/g (Entladestrom 1,5 mA) und arbeitete normal ohne Zyklus-Verschlechterung. Die Ladeeigenschaft betrug 8% bei 3 C. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfundungsgemäße Trennelement eine Funktion als ein Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt hatte.

## Beispiel 4

### 1. Herstellung einer Polyimidharzaufschämmung zum Beschichten

100 g einer NMP-Lösung eines Polyimidharzes, das in einem Lösungsmittel löslich ist, mit einer Polymerkonzentration von 20% (Ricacoat PN-20; hergestellt von New Japan Chemical Co., Ltd.) und 7 g feine Aluminiumoxidteilchen (hergestellt von Nippon Aerosil Corp.; Alumina C, mittlere Teilchengröße 0,013  $\mu\text{m}$ ) wurden in einen abtrennbaren 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Hierzu wurden 28 ml NMP gegeben, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Die Aufschämmung, in der die feinen Aluminiumoxidteilchen ausreichend dispergiert waren, wurde durch ein Drahtsiebgewebe mit 1000 mesh filtriert, dann unter verminderter Druck entschäumt, wodurch eine Aufschämmung zum Beschichten erhalten wurde.

## 2. Herstellung einer Beschichtungsfolie

Diese wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 3 von Beispiel 1 hergestellt, außer, daß die Beschichtungsrakel aus Edelstahl parallel so angeordnet wurde, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,1 mm betrug.

## 3. Auftragen einer Polyolefinsuspension

Ein Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 4 von Beispiel 1 erhalten.

## 4. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

Das vorstehend beschriebene Trennelement für einen nichtwässrigen Elektrolyt hatte eine Dicke von 26,7  $\mu\text{m}$ , ein Flächengewicht von 17,7  $\text{g}/\text{m}^2$  (PET-Papier: 8  $\text{g}/\text{m}^2$ ; Polyimid: 3,4  $\text{g}/\text{m}^2$ ; Aluminiumoxid: 1,2  $\text{g}/\text{m}^2$ ; PO: 5,1  $\text{g}/\text{m}^2$ ) und ein Hohlraumverhältnis von 46,5%. Der Abschnitt des Trennelements wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch eine Schicht, in der feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,013  $\mu\text{m}$  zwischen die

# DE 199 18 856 A 1

Polyesterfaser des Substratpapiers so gefüllt worden waren, daß die feinen Aluminiumoxidteilchen dispergiert waren, wodurch in dem porösen Polyimidharz eine offene Zelle erzeugt wurde, und eine Schicht, die Polyolefinteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1  $\mu\text{m}$  und einer Dicke von etwa 5  $\mu\text{m}$  enthielt, gefunden wurden.

Das erfindungsgemäße Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von 680 ml/s.

5

## 5. Messung des Unterbrechungsvermögens

Der elektrische Innenwiderstand bei 25°C vor dem Erhitzen des vorstehend beschriebenen Trennelements betrug 25  $\Omega$ . Als die Temperatur der Probe allmählich anstieg, verringerte sich der elektrische Innenwiderstand nach und nach, ab etwa 100°C begann der elektrische Innenwiderstand jedoch anzusteigen und erreichte bei etwa 120°C 79  $\Omega$ . Die Temperatur wurde weiter auf 200°C erhöht, ohne eine Verringerung des elektrischen Widerstands durch Abschmelzen. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Unterbrechungsfunktion, die den Stromfluß bei einem Temperaturanstieg unterbrechen kann, und Hitzebeständigkeit besaß.

15

## 6. Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

Das entstandene Trennelement hatte eine Entladungskapazität im 8. Zyklus von 190 mAh/g (Entladestrom 1,5 mA) und arbeitete normal ohne Zyklus-Verschlechterung. Die Ladeeigenschaft betrug 24% bei 3 C. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Funktion als ein Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt hatte.

20

### Beispiel 5

#### 1. Herstellung einer Polyimidharzaufschämmung zum Beschichten

25

100 g einer NMP-Lösung eines Polyimidharzes, das in einem Lösungsmittel löslich ist, mit einer Polymerkonzentration von 20% (Ricacoat PN-20; hergestellt von New Japan Chemical Co., Ltd.) und 10 g feine Aluminiumoxidteilchen (hergestellt von Nippon Aerosil Corp.; Alumina C, mittlere Teilchengröße 0,013  $\mu\text{m}$ ) wurden in einen abtrennbarer 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Hierzu wurden 40 ml NMP gegeben, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Die Aufschämmung, in der die feinen Aluminiumoxidteilchen ausreichend dispergiert waren, wurde durch ein Drahtsiebgewebe mit 1000 mesh filtriert, dann unter verminderter Druck entschäumt, wodurch eine Aufschämmung zum Beschichten erhalten wurde.

35

#### 2. Herstellung einer Beschichtungsfolie

Diese wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 3 von Beispiel 1 hergestellt, außer, daß die Beschichtungsrakel aus Edelstahl parallel so angeordnet wurde, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,1 mm betrug.

40

#### 3. Auftragen einer Polyolefinsuspension

Ein Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 4 von Beispiel 1 erhalten, außer, daß die Beschichtungsrakel aus Edelstahl parallel so angeordnet wurde, so daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,05 mm betrug. (0097)

45

#### 4. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

Das vorstehend beschriebene Trennelement für einen nichtwässrigen Elektrolyt hatte eine Dicke von 29,6  $\mu\text{m}$ , ein Flächengewicht von 20,5 g/m<sup>2</sup> (PET-Papier: 8 g/m<sup>2</sup>; Polyimid: 4,9 g/m<sup>2</sup>; Aluminiumoxid: 2,5 g/m<sup>2</sup>; PO: 5,1 g/m<sup>2</sup>) und ein Hohlraumverhältnis von 48,1 %. Der Abschnitt des Trennelements wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch eine Schicht, in der feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,013  $\mu\text{m}$  zwischen die Polyesterfaser des Substratpapiers so gefüllt worden waren, daß die feinen Aluminiumoxidteilchen dispergiert waren, wodurch in dem porösen Polyimidharz eine offene Zelle erzeugt wurde, und eine Schicht, die Polyolefinteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1  $\mu\text{m}$  und einer Dicke von etwa 5  $\mu\text{m}$  enthielt, gefunden wurden.

Das erfindungsgemäße Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von 3200 ml/s, eine Zugfestigkeit von 4,5 kg/mm<sup>2</sup>, eine Bruchdehnung von 14,0%, eine Reißfestigkeit von 7,5 kg/mm und einen Rißübertragungswiderstand von 3,3 kg/mm.

50

#### 5. Messung des Unterbrechungsvermögens und Bewertung der Hitzebeständigkeit

60

Der elektrische Innenwiderstand bei 25°C vor dem Erhitzen des vorstehend beschriebenen Trennelements betrug 35  $\Omega$ . Als die Temperatur der Probe allmählich anstieg, verringerte sich der elektrische Innenwiderstand nach und nach, ab etwa 100°C begann der elektrische Innenwiderstand jedoch anzusteigen und erreichte bei etwa 120°C 221  $\Omega$ . Die Temperatur wurde weiter auf 200°C erhöht, ohne eine Verringerung des elektrischen Widerstands durch Abschmelzen. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Unterbrechungsfunktion, die den Stromfluß bei einem Temperaturanstieg unterbrechen kann, und Hitzebeständigkeit besaß.

## 6. Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

Das entstandene Trennelement hatte eine Entladungskapazität im 8. Zyklus von 187 mAh/g (Entladestrom 1,5 mA) und arbeitete normal ohne Zyklus-Verschlechterung. Die Ladeeigenschaft betrug 63% bei 3 C. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfundungsgemäße Trennelement eine Funktion als ein Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt hatte.

5

## 7. Sicherheitstest an einer zylindrischen Batterie

Zwei zylindrische Batterien, die im vorstehend beschriebenen Verfahren erhalten worden waren, wurden in einen überladenen Zustand versetzt, indem 150%iges Aufladen, bezogen auf die festgelegte Kapazität, durchgeführt wurde, anschließend wurde der Durchstechtest mit einer Nadel durchgeführt. Der Durchstechtest mit einer Nadel wurde entsprechend der Richtlinie des Sicherheitsbewertungsstandards an einer Lithium-Sekundärbatterie der Nippon Chikudenchi Battery Association (Nippon Chikudenchi Kogyokai Guideline SBA-G1101-1995) durchgeführt.

10

Trotz einer derart schweren Bedingung, wie Überladung, zeigte die Batterie, mit welcher der Test durchgeführt wurde, weder Bruch noch Entzündung.

15

## Beispiel 6

## 1. Herstellung einer Polyimidharzaufschämmung zum Beschichten

20

100 g einer NMP-Lösung eines Polyimidharzes, das in einem Lösungsmittel löslich ist, mit einer Polymerkonzentration von 20% (Ricacoat PN-20; hergestellt von New Japan Chemical Co., Ltd.) und 10 g feine Aluminiumoxidteilchen (AMS-12; hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.) mit einer Teilchengröße von 0,4 µm wurden in einen abtrennabaren 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Hierzu wurden 45 ml NMP gegeben, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt, dann unter verminderter Druck entschäumt, wodurch eine Aufschämmung zum Beschichten erhalten wurde. Diese Aufschämmung wurde 24 Stunden stehengelassen, wodurch die feinen Aluminiumoxidteilchen abgeschieden wurden.

25

## 2. Herstellung einer Beschichtungsfolie

30

Diese wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 3 von Beispiel 1 hergestellt, außer, daß die Beschichtungsrakel aus Edelstahl parallel so angeordnet wurde, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,1 mm betrug.

35

## 3. Auftragen einer Polyolefinsuspension

Ein Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 4 von Beispiel 1 erhalten.

40

## 4. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

Das vorstehend beschriebene Trennelement für einen nichtwässrigen Elektrolyt hatte eine Dicke von 26,5 µm, ein Flächengewicht von 17,8 g/m<sup>2</sup> (PET-Papier: 8 g/m<sup>2</sup>; Polyimid: 3,0 g/m<sup>2</sup>; Aluminiumoxid: 1,5 g/m<sup>2</sup>; PO: 5,3 g/m<sup>2</sup>) und ein Hohlraumverhältnis von 46,0%. Der Abschnitt des Trennelements wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch eine Schicht, in der feine Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,4 µm zwischen die Polyesterfaser des Substratpapiers so gefüllt worden waren, daß die feinen Aluminiumoxidteilchen dispergiert waren, wodurch in dem porösen Polyimidharz eine offene Zelle erzeugt wurde, und eine Schicht, die Polyolefinteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 µm und einer Dicke von etwa 5 µm enthielt, gefunden wurden.

45

Das Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von 120 ml/s bis 270 ml/s, die an manchen Stellen ungleichmäßig war.

50

## Vergleichsbeispiel 1

## 1. Herstellung einer Polyimidharzaufschämmung zum Beschichten

55

100 g einer NMP-Lösung eines Polyimidharzes, das in einem Lösungsmittel löslich ist, mit einer Polymerkonzentration von 20% (Ricacoat PN-20; hergestellt von New Japan Chemical Co., Ltd.) wurden in einen abtrennabaren 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, und das Gemisch wurde unter verminderter Druck entschäumt, wodurch eine Beschichtungslösung erhalten wurde.

60

## 2. Herstellung einer Beschichtungsfolie

Diese wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 3 von Beispiel 1 hergestellt, außer, daß die Beschichtungsrakel aus Edelstahl parallel so angeordnet wurde, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,05 mm betrug.

65

DE 199 18 856 A 1

### 3. Auftragen einer Polyolefinsuspension

Ein Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt wurde in der gleichen Weise wie in Verfahren 4 von Beispiel 1 erhalten.

#### 4. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

Das vorstehend beschriebene Trennelement für einen nichtwässrigen Elektrolyt hatte eine Dicke von 28,0 µm, ein Flächengewicht von 17,7 g/m<sup>2</sup> (PEI-Papier: 8 g/m<sup>2</sup>; Polyimid: 4,6 g/m<sup>2</sup>; PO: 5,1 g/m<sup>2</sup>) und ein Porenverhältnis von 47,3%. Der Abschnitt des Trennelements wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch eine Schicht, in der ein poröses Polyimidharz zwischen die Polyesterfaser des Substratpapiers gefüllt worden war, und eine Schicht, die Polyolefinteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 µm und einer Dicke von etwa 5 µm enthielt, gefunden wurden. Das Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von nur 3 ml/s.

Das Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von nur 3 ml/s.

## 5. Messung des Unterbrechungsvermögens und Bewertung als Trennelement für Batterien

**Aufgrund der schlechten Durchtränkung mit Elektrolyt ist es unmöglich dieses zu messen.**

### Beispiel 7

## 1. Herstellung einer PPTA-Streichpaste zum Beschichten

## PPTA-Streichpaste zum Beschichten ①

25 100 g der PPTA-Streichpaste des vorstehend beschriebenen Verfahrens 1 von Beispiel 1 wurden in einen abtrennbaren  
 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für  
 Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, hierzu wurden 140 g NMP gegeben, und das Gemisch wurde schließlich zu  
 einer isotropen Lösung mit einer PPTA-Konzentration von 2,5 Gew.-% verarbeitet und 60 Minuten gerührt. In die vor-  
 stehend beschriebene Lösung mit einer PPTA-Konzentration von 2,5 Gew.-% wurden 6 g feine Aluminiumoxidteilchen  
 30 (hergestellt von Nippon Aerosil Corp.: Alumina C) gemischt, und das Gemisch wurde 240 Minuten gerührt.

Die Streichpaste zum Beschichten wurde dreimal durch einen Feinstzerkleinerer geleitet, wodurch die feinen Aluminiumoxidteilchen vollständig dispergiert wurden, und wurde durch ein Drahtsiebgewebe mit 1000 mesh filtriert.

Dann wurde unter verminderndem Druck entschäumt, wodurch eine Streichpaste zum Beschichten erhalten wurde.

## 2. Herstellung einer porösen Folienschicht

40 Eine PET-Folie mit einer Dicke von 100 µm wurde auf eine Trommel mit einem Durchmesser von 550 mm und einer Länge von 350 mm gewickelt. Auf die PET-Folie wurde ein Substrat (Trennelement aus Polyethylen; Flächengewicht 10,5 g/m<sup>2</sup>; Dicke 16 µm; Porenverhältnis 40%) gewickelt. Ein Ende des Substrats wurde auf der Trommel mit einem Klebeband befestigt. Am anderen Ende wurde ein Gewicht von 0,6 g so angehängt, daß die Last einheitlich auf das Substrat einwirkte. Eine Beschichtungsrakel aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 25 mm wurde am oberen Ende der Trommel parallel so montiert, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,15 mm betrug. Die Trommel wurde so gedreht, daß das Ende, das mit dem Klebeband befestigt war, sich zwischen der Trommel und der Beschichtungsrakel befand, und angehalten. Die Trommel wurde mit 0,5 U/min gedreht, während die wie vorstehend hergestellte PPTA-Aufschämmung zum Beschichten dem Substrat vor der Beschichtungsrakel zugeführt wurde, wodurch Beschichten auf dem Substrat durchgeführt wurde.

Das gesamte Substrat wurde beschichtet, die Trommel blieb 10 Minuten unter einer Atmosphäre bei einer Temperatur von 23°C und einer Feuchtigkeit von 50% stehen, während die Trommel gedreht wurde, damit sich das PPTA abscheiden konnte. Die 100 µm dicke PET-Folie und die Folie, die durch Auftragen und Abscheiden der Streichpaste auf dem Substrat hergestellt worden war, wurden in Verbundform von der Trommel genommen und in demineralisiertes Wasser getaucht und 12 Stunden gewaschen, wobei das demineralisierte Wasser weiterströmte. Nach dem Waschen wurde die PET-Folie aufgenommen, und die nasse beschichtete Folie wurde von beiden Seiten sandwichartig mit Polyesterstoffen versehen, ferner sandwichartig zwischen Aramidfilze eingeschoben, auf eine ebene Aluminiumplatte mit einer Dicke von 3 mm aufgebracht, und hierauf wurde eine Nylonfolie mit einer Dicke von 0,1 mm gelegt und die umgebende Fläche wurde mit einem Dichtungsmaterial verschlossen und 6 Stunden bei 70°C getrocknet, wobei das Innere evakuiert wurde, wodurch ein Trennelement für Batterien mit nichtwäßrigem Elektrolyt erhalten wurde.

### 3. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

60 Das vorstehend beschriebene Trennelement für einen nichtwässrigen Elektrolyt hatte eine Dicke von 24,0 µm, ein Flächen-  
 65 chengewicht von 17,0 g/m<sup>2</sup> (Trennelement aus Polyethylen: 10,5 g/m<sup>2</sup>; PPTA: 3,2 g/m<sup>2</sup>; Aluminiumoxid: 3,2 g/m<sup>2</sup>) und ein Hohlraumverhältnis der hitzebeständigen Schicht von 59,4%. Die Folie wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch herausgefunden wurde, daß eine Oberfläche eine poröse Schicht war, die aus einem PPTA-Harz in Form von Fibrillen bestand, wobei die Schicht eine Dicke von etwa 0,1 µm oder weniger hatte, in der feine Aluminium-  
 65 oxideilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,013 µm zwischen den Fibrillen dispergiert waren, und die Schicht Hohlräume mit einer Porengröße von 0,05 bis 0,2 µm hatte. Der Abschnitt wurde betrachtet, wobei eine zweischichtige Struktur gefunden wurde, in der das PPTA-Harz in das Substrat des Trennelements aus Polyethylen eingedrungen war und daran haftete.

Das erfindungsgemäße Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von 43 ml/s.

#### 4. Messung des Unterbrechungsvermögens

Der elektrische Innenwiderstand bei 25°C vor dem Erhitzen des vorstehend beschriebenen Trennelements betrug 20 Ω. Als die Temperatur der Probe allmählich anstieg, verringerte sich der elektrische Innenwiderstand nach und nach, ab etwa 130°C begann der elektrische Innenwiderstand jedoch anzusteigen und erreichte bei etwa 135°C 2 kΩ. Die Temperatur wurde weiter auf 200°C erhöht, ohne eine Verringerung des elektrischen Widerstands durch Abschmelzen. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Unterbrechungsfunktion, die den Stromfluß bei einem Temperaturanstieg unterbrechen kann, und Hitzebeständigkeit besaß.

5  
10  
10

#### 5. Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

Das entstandene Trennelement hatte eine Entladungskapazität im 8. Zyklus von 193 mAh/g (Entladestrom 1,5 mA) und arbeitete normal ohne Zyklus-Verschlechterung. Die Ladeeigenschaft betrug 53% bei 3 C. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Funktion als ein Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt hatte.

15

#### Beispiel 8

20

##### 1. Herstellung einer Polyimidharz-Streichpaste zum Beschichten

100 g einer NMP-Lösung eines Polyimidharzes mit einer Polymerkonzentration von 20% (PN-20; hergestellt von New Japan Chemical Co., Ltd.) und 10 g feine Aluminiumoxidteilchen (hergestellt von Nippon Aerosil Corp.; Alumina C) wurden in einen abtrennbaren 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlaßrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Hierzu wurden 60 ml NMP gegeben, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Das Gemisch wurde dreimal durch einen Feinstzerkleinerer geleitet, um die feinen Aluminiumoxidteilchen vollständig zu dispergieren, und die Streichpaste zum Beschichten wurde durch ein Drahtsiebgewebe mit 1000 mesh filtriert und anschließend unter vermin- dertem Druck entschäumt, wodurch eine Streichpaste zum Beschichten erhalten wurde.

25  
30

##### 2. Herstellung einer porösen Folienschicht

Eine PET-Folie mit einer Dicke von 100 µm wurde auf eine Trommel mit einem Durchmesser von 550 mm und einer Länge von 350 mm gewickelt. Auf die PET-Folie wurde ein Substrat (Trennelement aus Polyethylen; Flächengewicht 10,5 g/m<sup>2</sup>; Dicke 16 µm; Porenverhältnis 40%) gewickelt. Ein Ende des Substrats wurde auf der Trommel mit einem Klebeband befestigt. Am anderen Ende wurde ein Gewicht von 0,6 g so angehängt, daß die Last einheitlich auf das Substrat einwirkte. Eine Beschichtungsrakel aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 25 mm wurde am oberen Ende der Trommel parallel so montiert, daß der Abstand zwischen Rakel und Trommel 0,03 mm betrug. Die Trommel wurde so gedreht, daß das Ende, das mit dem Klebeband befestigt war, sich zwischen der Trommel und der Beschichtungsrakel befand, und angehalten. Die Trommel wurde mit 0,5 U/min gedreht, während die wie vorstehend hergestellte PPTA-Aufschämmung zum Beschichten dem Substrat vor der Beschichtungsrakel zugeführt wurde, wodurch Beschichten auf dem Substrat durchgeführt wurde.

35  
40

Das gesamte Substrat wurde beschichtet, die Trommel blieb 10 Minuten unter einer Atmosphäre bei einer Temperatur von 23°C und einer Feuchtigkeit von 50% stehen, während die Trommel gedreht wurde, damit sich das PPTA abscheiden konnte. Die 100 µm dicke PET-Folie und die Folie, die durch Auftragen und Abscheiden der Streichpaste auf dem Substrat hergestellt worden war, wurden in Verbundform von der Trommel genommen und in demineralisiertes Wasser getaucht und 12 Stunden gewaschen, wobei das demineralisierte Wasser weiterströmte. Nach dem Waschen wurde die PET-Folie aufgenommen, und die nasse beschichtete Folie wurde von beiden Seiten sandwichartig mit Polyesterstoffen versehen, ferner sandwichartig zwischen Aramidfilze eingeschoben, auf eine ebene Aluminiumplatte mit einer Dicke von 3 mm aufgebracht, und hierauf wurde eine Nylonfolie mit einer Dicke von 0,1 mm gelegt und die umgebende Fläche wurde mit einem Dichtungsmaterial verschlossen und 6 Stunden bei 70°C getrocknet, wobei das Innere evakuiert wurde, wodurch ein Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt erhalten wurde.

45  
50

##### 3. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

55

Die vorstehend beschriebene getrocknete Folie hatte eine Dicke von 28,0 µm, ein Flächengewicht von 17,5 g/m<sup>2</sup> (Trennelement aus Polyethylen: 10,5 g/m<sup>2</sup>; PI: 4,7 g/m<sup>2</sup>; Aluminiumoxid: 2,3 g/m<sup>2</sup>) und ein Hohlraumverhältnis der hitzebeständigen Schicht von 65,9%. Die Folie wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch herausgefunden wurde, daß die feinen Aluminiumoxidteilchen im porösen Polyimidharz dispergiert waren, wodurch eine offene Zelle erzeugt wurde, und diese Dispersion drang in das Substrat des Trennelements aus Polyethylen ein und haftete daran, wobei eine zweischichtige Struktur erzeugt wurde.

60

Das erfindungsgemäße Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von 60 ml/s.

#### 4. Messung des Unterbrechungsvermögens

65

Der elektrische Innenwiderstand bei 25°C vor dem Erhitzen des vorstehend beschriebenen Trennelements betrug 35 Ω. Als die Temperatur der Probe allmählich anstieg, verringerte sich der elektrische Innenwiderstand nach und nach,

# DE 199 18 856 A 1

ab etwa 130°C begann der elektrische Innenwiderstand jedoch anzusteigen und erreichte bei etwa 135°C 2,5 kΩ. Die Temperatur wurde weiter auf 200°C erhöht, ohne eine Verringerung des elektrischen Widerstands durch Abschmelzen. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Unterbrechungsfunktion, die den Stromfluß bei einem Temperaturanstieg unterbrechen kann, und Hitzebeständigkeit besaß.

5

## 5. Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

Das entstandene Trennelement hatte eine Entladungskapazität im 8. Zyklus von 183 mAh/g (Entladestrom 1,5 mA) und arbeitete normal ohne Zyklus-Verschlechterung. Die Ladeeigenschaft betrug 61% bei 3 C. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Funktion als ein Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt hatte.

10

### Beispiel 9

15

#### 1. Herstellung einer Polyimidharz-Streichpasta zum Beschichten

50 g einer NMP-Lösung eines Polyimidharzes mit einer Polymerkonzentration von 20% (PN-20; hergestellt von New Japan Chemical Co., Ltd.) und 150 g feine Aluminiumoxidteilchen (hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.; Somicorundum, mit einer mittleren Teilchengröße von 0,3 µm und einer Teilchengrößeverteilung von 0,1 bis 1,0 µm) wurden in einem abtrennbaren 500 ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Thermometer, einem Stickstoffeinlassrohr und einer Zugabeöffnung für Flüssigkeiten ausgerüstet war, eingewogen, und hierzu wurden 350 ml NMP gegeben, und das Gemisch wurde 120 Minuten gerührt. Das Gemisch wurde dreimal durch einen Feinstzerkleinerer geleitet, um die feinen Aluminiumoxidteilchen vollständig zu dispergieren, und die Streichpasta zum Beschichten wurde unter vermin- dertem Druck entschäumt, wodurch eine Streichpasta zum Beschichten erhalten wurde.

20

#### 2. Herstellung einer porösen Folienschicht

Eine PET-Folie mit einer Dicke von 100 µm wurde auf eine Trommel mit einem Durchmesser von 550 mm und einer Länge von 350 mm gewickelt. Auf die PET-Folie wurde ein Substrat (Trennelement aus Polyethylen; Flächengewicht 10,5 g/m<sup>2</sup>; Dicke 16 µm; Porenverhältnis 40%) gewickelt. Ein Ende des Substrats wurde auf der Trommel mit einem Klebeband befestigt. Am anderen Ende wurde ein Gewicht von 0,6 g so angehängt, daß die Last einheitlich auf das Substrat einwirkte. Eine Beschichtungsralke aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 25 mm wurde am oberen Ende der Trommel parallel so montiert, daß der Abstand zwischen Ralke und Trommel 0,05 mm betrug. Die Trommel wurde so gedreht, daß das Ende, das mit dem Klebeband befestigt war, sich zwischen der Trommel und der Beschichtungsralke befand, und angehalten. Die Trommel wurde mit 0,5 U/min gedreht, während die wie vorstehend hergestellte PPTA-Aufschämmung zum Beschichten dem Substrat vor der Beschichtungsralke zugeführt wurde, wodurch Beschichten auf dem Substrat durchgeführt wurde.

Das gesamte Substrat wurde beschichtet, die Trommel wurde 2 Stunden auf eine Temperatur von 70°C erwärmt, um das Lösungsmittel zu verdampfen, wobei ein Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt erhalten wurde.

30

#### 3. Physikalische Eigenschaften eines Trennelements für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

Die vorstehend beschriebene getrocknete Folie hatte eine Dicke von 24,0 µm, ein Flächengewicht von 28,1 g/m<sup>2</sup> (Trennelement aus Polyethylen: 10,5 g/m<sup>2</sup>; PI: 1,1 g/m<sup>2</sup>; Aluminiumoxid: 16,5 g/m<sup>2</sup>) und ein Hohlraumverhältnis der hitzebeständigen Schicht von 25,7%. Der Abschnitt der Folie wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet, wodurch herausgefunden wurde, daß die feinen Aluminiumoxidteilchen im porösen Polyimidharz dispergiert waren, wodurch eine offene Zelle erzeugt wurde, und diese Dispersion drang in das Substrat des Trennelements aus Polyethylen ein und haftete daran, wobei eine zweischichtige Struktur erzeugt wurde.

Das erfindungsgemäße Trennelement hatte eine Luftdurchlässigkeit von 38 ml/s.

40

#### 4. Messung des Unterbrechungsvermögens

Der elektrische Innenwiderstand bei 25°C vor dem Erhitzen des vorstehend beschriebenen Trennelements betrug 31 Ω. Als die Temperatur der Probe allmählich anstieg, verringerte sich der elektrische Innenwiderstand nach und nach, ab etwa 130°C begann der elektrische Innenwiderstand jedoch anzusteigen und erreichte bei etwa 135°C 2,8 kΩ. Die Temperatur wurde weiter auf 200°C erhöht, ohne eine Verringerung des elektrischen Widerstands durch Abschmelzen. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Unterbrechungsfunktion, die den Stromfluß bei einem Temperaturanstieg unterbrechen kann, und Hitzebeständigkeit besaß.

50

#### 5. Bewertung als Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt

Das entstandene Trennelement hatte eine Entladungskapazität im 8. Zyklus von 183 mAh/g (Entladestrom 1,5 mA) und arbeitete normal ohne Zyklus-Verschlechterung. Die Ladeeigenschaft betrug 40% bei 3 C. Aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen wurde gefunden, daß das erfindungsgemäße Trennelement eine Funktion als ein Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt hatte.

1. Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt, umfassend ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer und ein Keramikpulver. 5
2. Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt, umfassend ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer, ein Keramikpulver und ein Substrat, das aus einem Gewebe, einem Vlies, Papier oder einer porösen Folie besteht. 10
3. Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt nach Anspruch 2, wobei das Substrat ein Gewicht je Flächeneinheit von 40 g/m<sup>2</sup> oder weniger und eine Dicke von 70 µm oder weniger besitzt. 15
4. Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt nach Anspruch 2 oder 3, wobei das Substrat organische Fasern und/oder anorganische Fasern umfaßt. 20
5. Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt nach Anspruch 4, wobei die organischen Fasern aus einem thermoplastischen Polymer bestehen. 25
6. Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt nach Anspruch 4, wobei die anorganischen Fasern Glasfasern sind. 30
7. Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei das Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt ein thermoplastisches Polymer, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, in einer Menge von 10 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das gesamte Trennelement, enthält, und das thermoplastische Polymer schmilzt, wenn die Temperatur ansteigt, und die Hohlräume des Trennelements verstopft. 35
8. Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt, umfassend eine beschichtete Folie, die durch ein Verfahren erhalten wird, das die folgenden Schritte umfaßt:
  - (a) Herstellen einer Aufschlämmung, die ein thermoplastisches Harz enthalten kann, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, durch Dispergieren eines Keramikpulvers in einer Lösung eines polaren organischen Lösungsmittels, die ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer enthält, in einer Menge von 1 bis 1500 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers, 40
  - (b) Herstellen einer beschichteten Folie durch Auftragen der Aufschlämmung,
  - (c) Abscheiden des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers auf der beschichteten Folie,
  - (d) Entfernen des polaren organischen Lösungsmittels von der beschichteten Folie, und
  - (e) Trocknen der beschichteten Folie. 45
9. Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt, umfassend eine beschichtete Folie, die durch ein Verfahren erhalten wird, das die folgenden Schritte umfaßt:
  - (a) Herstellen einer Aufschlämmung, die ein thermoplastisches Harz enthalten kann, das bei einer Temperatur von 260°C oder weniger schmilzt, durch Dispergieren eines Keramikpulvers in einer Lösung eines polaren organischen Lösungsmittels, die ein hitzebeständiges stickstoffhaltiges aromatisches Polymer enthält, in einer Menge von 1 bis 1500 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers, 50
  - (b) Herstellen einer beschichteten Folie durch Auftragen der Aufschlämmung auf ein Substrat, das aus einem Gewebe, einem Vlies, Papier oder einer porösen Folie besteht,
  - (c) Abscheiden des hitzebeständigen stickstoffhaltigen aromatischen Polymers auf der beschichteten Folie,
  - (d) Entfernen des polaren organischen Lösungsmittels von der beschichteten Folie, und
  - (e) Trocknen der beschichteten Folie. 55
10. Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt, erhalten durch Auftragen einer feinen teilchenartigen Suspension eines thermoplastischen Polymers auf dem Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt nach Anspruch 8 oder 9 und Trocknen der Suspension, wodurch eine feine Teilchenschicht des thermoplastischen Harzes erzeugt wird. 60
11. Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei das hitzebeständige stickstoffhaltige aromatische Polymer ein aromatisches Polyimid oder ein aromatisches Polyamid ist. 65
12. Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt nach Anspruch 11, wobei das aromatische Polyamid ein para-orientiertes aromatisches Polyamid mit einer Grenzviskosität von 1,0 bis 2,8 dl/g ist. 70
13. Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt nach Anspruch 11, wobei das aromatische Polyimid ein aromatisches Polyimid ist, das in einem Lösungsmittel löslich ist. 75
14. Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei das Keramikpulver eine mittlere Teilchengröße der Primärteilchen von 1,0 µm oder weniger besitzt, und der Gehalt des Keramikpulvers 1 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des gesamten Trennelements, beträgt. 80
15. Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei das Keramikpulver ein Metalloxid, Metallnitrid oder Metallcarbid ist. 85
16. Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt nach Anspruch 15, wobei das Metalloxid Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanoxid oder Zirkoniumoxid ist. 90
17. Lithium-Sekundärbatterie, umfassend das Trennelement für Batterien mit nichtwässrigem Elektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 16. 95

**- Leerseite -**